



M 2015

ADITIVOS NATURAIS PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FORMALDEÍDO DE RESINAS UREIA-FORMALDEÍDO

FLÁVIO JOSÉ COSTA PEREIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Agradecimentos

A concretização deste projeto foi possível devido ao apoio prestado quer por pessoas quer por algumas instituições, pelo que, desde já, quero deixar presente o meu agradecimento à *Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)*, à *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.* e à *Associação Rede de Competências em Polímeros (ARCP)* pela contribuição com todos os recursos humanos e materiais necessários para a realização do mesmo.

Em seguida, quero também agradecer aos meus orientadores, a nível académico, o Professor Fernão D. Magalhães e, a nível empresarial, a Dra. Nádia T. Paiva, por toda a disponibilidade sempre demonstrada, bem como por todo o apoio em tomadas de decisão nos momentos críticos do projeto e por todo o conhecimento transmitido.

Agradeço também ao Professor Jorge Martins e à Professora Luísa Carvalho por todo o conhecimento transmitido, por toda a disponibilidade e por todas as sugestões ao longo do projeto.

Ao Dr. João Macias Ferra, pelo imenso conhecimento transmitido bem como pelas sugestões dadas no decorrer do projeto sobre possíveis caminhos a seguir.

À Anabela Silva, à Margarida Nogueira, à Ana Antunes, à Ana Henriques, à Carolina Peixoto, à Liliana Carneiro, à Sandra Monteiro, à Joana Pimenta e à Filipa Lima, por todo apoio, companheirismo, motivação, espírito de equipa e conhecimentos que demonstraram durante estes 5 meses e que me proporcionaram um excelente ambiente de trabalho.

Um agradecimento também ao Eng.º João Pereira, pelas análises realizadas no ESTV-DEMad de Viseu.

Um agradecimento muito especial aos meus pais e irmãs, sem os quais não me teria sido possível realizar este trabalho e este curso, por todo o apoio, paciência, motivação e suporte durante estes 5 anos.

Um agradecimento aos amigos próximos, que me acompanharam ao longo destes anos, por todo o ânimo e motivação transmitidos.

Por último, um agradecimento especial à Helena Leal por toda a paciência, sobretudo nos momentos mais difíceis, por todo o suporte, motivação e ânimo transmitidos ao longo deste meu trajeto, bem como por toda a crença e confiança em mim e nas minhas capacidades.

Resumo

Hoje em dia, são comercializados cada vez mais produtos derivados de madeira e estes produtos são, em geral, compostos por resíduos e/ou desperdícios de madeira e um agente aglutinador chamado de resina. O tipo de resinas mais utilizadas nesta área são as resinas à base de formaldeído e, deste grupo, as resinas ureia-formaldeído (UF) são as mais utilizadas. Contudo, a emissão de formaldeído por parte destes produtos derivados de madeira tem gerado uma grande preocupação devido aos seus malefícios para a saúde humana. Este problema já originou muitas mudanças nas resinas UF, mas, com o apertar da legislação, as atuais soluções podem mostrar-se insuficientes.

A Euroresinas - Indústrias Químicas S.A., como principal produtora, em Portugal, deste tipo de resinas, está também a realizar esforços no sentido de combater esta problemática, tendo, assim, surgido o tema da presente tese: a diminuição das emissões de formaldeído de resinas UF recorrendo a compostos de base natural. A produção de resinas com uma percentagem de compostos naturais na sua composição é também objetivo deste projeto.

Foram testados, inicialmente, 3 bioaditivos em pó adicionados na produção dos painéis de madeira: a proteína de soja, o quitosano e a caseína. Destes, a proteína de soja foi o bioaditivo que se revelou mais promissor, tendo a sua adição resultado numa diminuição de cerca de 12,5 % do teor de formaldeído das placas de aglomerado de madeira.

Numa fase posterior, foi testada e otimizada a melhor forma de introduzir a proteína de soja de forma a obter os melhores resultados. Determinou-se que resinas UF com incorporação de solução de soja, na etapa de condensação, originam os aglomerados com menor teor de formaldeído, sendo que uma resina UF com uma incorporação de 15 % de proteína de soja hidrolisada, em solução, com uma concentração de 25 %, em massa, origina uma diminuição de 37 % do teor de formaldeído dos painéis de aglomerado de madeira.

Assim, com este trabalho, concluiu-se que a proteína de soja permite diminuir o teor de formaldeído dos aglomerados de madeira.

Palavras Chave: Resinas ureia-formaldeído; formaldeído; proteína de soja; quitosano; caseína.

Abstract

Nowadays, there is an increasing commercialization of wood-derivative products, which are usually composed of wood waste/residues and a binding agent called resin. The most used type of resins in this field is the formaldehyde-based resins and, within this group, the urea-formaldehyde resins (UF) are the most commonly used. However, the formaldehyde emission from these wood derivative products has aroused great concern due to its harmful effects to human health. This problem has already led to many changes in the UF resins, but, with the stricter legislation, the current solutions may be insufficient.

The company Euroresinas - Indústrias Químicas S.A., as a leading producer of this type of resins in Portugal, is also making efforts to address this problem, which led to the theme of the present thesis: the reduction of formaldehyde emissions in UF resins using natural-based compounds. The production of resins with a percentage of natural compounds in its composition is also a goal of this project.

Initially, the tests consisted in the addition of 3 powder bio-additives to the production of wood panels: soy protein, chitosan and casein. The soy protein was the bio-additive that has proved most promising, since its addition resulted in a reduction of about 12.5 % of the formaldehyde content in wood particleboards.

At a later stage, the best way to introduce the soy protein was tested and improved in order to achieve the best results. It was determined that the UF resins with the incorporation of a soy solution, in the condensation step, produce the particleboards with less formaldehyde content, given that an UF resin with an incorporation of 15 % of hydrolysed soy protein, in solution, with a mass concentration of 25 % generates a decrease of 37 % in the formaldehyde content of wood particleboards.

Thus, with this thesis, it was concluded that the soy protein can reduce the formaldehyde content of wood particleboards.

Keywords: Urea-formaldehyde resins; formaldehyde; soy protein; chitosan; casein.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Flávio José Costa Pereira

6 de julho de 2015

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
3	Descrição Técnica.....	12
3.1	Produção de Resinas.....	12
3.1.1	Produção de Resinas UF	13
3.1.2	Preparação de soluções de Proteína de Soja Hidrolisada	13
3.1.3	Produção de Resinas UF com incorporação de Proteína de Soja	14
3.2	Caraterização de Resinas	16
3.3	Produção de Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira	16
3.3.1	Preparação do sistema adesivo	17
3.3.2	Encolagem das partículas de madeira	18
3.3.3	Formação do colchão	19
3.3.4	Prensagem das partículas de madeira	19
3.4	Caraterização físico-mecânica dos Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira	19
3.4.1	Massa Volúmica	20
3.4.2	Resistência à tração perpendicular às faces do painel de madeira	20
3.4.3	Inchamento em espessura após imersão em água	20
3.4.4	Teor de água	21
3.4.5	Teor de formaldeído.....	21
4	Discussão de Resultados	22
4.1	Protocolo 1 - adição de bioaditivos em pó no processo de produção de painéis de aglomerado de madeira.....	22
4.1.1	Proteína de Soja.....	22

4.1.2	Quitosano.....	23
4.1.3	Caseína.....	24
4.2	Protocolo 2 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja em pó	25
4.3	Protocolo 3 - Reprodução da síntese de resina UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução realizada por Qu et al. (2015)	27
4.4	Protocolo 4 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução	28
4.4.1	Síntese e caracterização de resinas com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução	28
4.4.2	Produção e caracterização de painéis de aglomerado de madeira.....	30
4.5	Protocolo 5 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação	32
4.5.1	Síntese e caracterização de resinas com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação.....	33
4.5.2	Produção e caracterização dos painéis de aglomerado de madeira.....	34
5	Conclusões	36
5.1	Objetivos Realizados	37
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	37
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	38
5.4	Apreciação final	38
	Referências	40
	Anexo A - Resultados discriminados das propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira	43
	Anexo B - Estudo da estabilidade das resinas produzidas.....	50

Índice de figuras

<i>Figura 2.1 - Formação de metilolureias (adaptado de Costa (2013)).</i>	6
<i>Figura 2.2 - Variação da constante de velocidade das reações de metilolação e condensação com o pH (adaptado de Conner (1996)).</i>	6
<i>Figura 2.3 - Formação de pontes metileno-éter e pontes metileno (adaptado de Paiva (2010)).</i>	7
<i>Figura 3.1 - Reator laboratorial de 2 L para síntese laboratorial de resinas UF.</i>	12
<i>Figura 3.2 - Reator de 250 ml, com camisa de aquecimento e agitador mecânico, para preparação de soluções de proteína de soja hidrolisada.</i>	14
<i>Figura 3.3 - Painéis de aglomerado de partículas de madeira.</i>	17
<i>Figura 3.4 - Encoladora piloto.</i>	18
<i>Figura 3.5 - Prensa de pratos quentes.</i>	19
<i>Figura 4.1 - Resina UF com incorporação de 3 % de proteína de soja em pó.</i>	26

Índice de tabelas

<i>Tabela 2.1 - Limites máximos de emissão de formaldeído em aglomerados de madeira e aglomerados de fibra média (adaptado de Nakos et al. (2005)).</i>	9
<i>Tabela 4.1 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição de proteína de soja em pó.</i>	22
<i>Tabela 4.2 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição de quitosano em pó.</i>	24
<i>Tabela 4.3 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição de caseína em pó.</i>	24
<i>Tabela 4.4 - Características das resinas sintetizadas no Protocolo 4.</i>	29
<i>Tabela 4.5 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução.</i>	30
<i>Tabela 4.6 - Características das resinas sintetizadas no Protocolo 5.</i>	33
<i>Tabela 4.7 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com as resinas sintetizadas no Protocolo 5.</i>	34
<i>Tabela A.1 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.</i>	44
<i>Tabela A.2 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com quitosano em pó a 190 °C e 150 s.</i>	45
<i>Tabela A.3 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com caseína em pó a 190 °C e 150 s.</i>	46
<i>Tabela A.4 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.</i>	47
<i>Tabela A.5 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.</i>	48
<i>Tabela A.6 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.</i>	49
<i>Tabela A.7 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 5 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.</i>	50
<i>Tabela B.1 - Tempo de estabilidade de todas as resinas produzidas neste projeto.</i>	50

Notação e Glossário

a, b	dimensões do provete para determinação da resistência interna do painel	mm
b_1, b_2, t	dimensões do provete para determinação da massa volúmica do painel	m
$F_{\text{máx}}$	carga de rotura	N
f_t	resistência interna do painel	N·mm ⁻²
G_t	percentagem de inchamento em espessura	
H	percentagem de teor em água	
m_0	massa do provete após secagem	g
m_H	massa inicial do provete	g
t_1	espessura inicial do provete	mm
t_2	espessura do provete após imersão em água	mm

Letras gregas

ρ	Densidade
--------	-----------

Lista de Siglas

ARCP	Associação Rede de Competências em Polímeros
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESTV-DEMad	Escola Superior de Tecnologia de Viseu - Departamento de Engenharia das Madeiras
ESTV-IPV	Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viseu
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
F/U	Razão molar Formaldeído/Ureia
IARC	<i>International Agency of Research on Cancer</i>
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i> - Aglomerado de fibra de madeira de média densidade
MF	Melamina-Formaldeído
MUF	Melamina-Ureia-Formaldeído
OMS	Organização Mundial de Saúde
PB	<i>Particleboard</i> - Aglomerado de partículas de madeira
PF	<i>Phenol-Formaldehyde</i> - Fenol Formaldeído
UF	Ureia-Formaldeído

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Desde os tempos mais remotos, a madeira tem contribuído decisivamente para o desenvolvimento da humanidade. A técnica e a arte de trabalhar a madeira têm evoluído desde o processo manual e primitivo, até à vasta e engenhosa indústria moderna. Com o evoluir da civilização, e consequentemente da ciência, novas ideias/produtos foram nascendo, sendo que, atualmente, não existem apenas produtos feitos de madeira bruta, mas também produtos aos quais se dá o nome de derivados de madeira. Estes são geralmente produtos de menor custo, mas com um desempenho muito semelhante aos ditos produtos de madeira bruta. Estes novos produtos potenciaram o desenvolvimento das chamadas indústrias de derivados de madeira, que têm vindo a sofrer várias evoluções ao longo da sua história, de forma a apresentarem mais e melhores produtos para satisfazer as necessidades do mercado.

Estas indústrias têm como principais matérias-primas a madeira, normalmente resíduos/desperdícios de madeira, e um agente ligante, usualmente designado como resina ou adesivo. É nas resinas que se centram os desafios desta área de negócio e são essencialmente elas que têm vindo a sofrer diversas alterações.

Os adesivos ou resinas podem ser naturais ou sintéticos. Os adesivos naturais têm origem animal (caseína, colagénio, entre outros) ou vegetal (soja, amido, etc.). Os ligantes ou adesivos sintéticos, os mais utilizados a nível industrial, são essencialmente polímeros sintetizados via processos de polimerização por adição ou por condensação. Estes adesivos, que têm origem em matérias-primas provenientes de combustíveis fósseis, podem ser divididos em duas classes: os termoendurecíveis, que sob a ação de calor sofrem um processo de reticulação interna, geralmente chamado de processo de cura, mantendo-se insolúveis após este, até mesmo quando sujeitos a elevadas temperaturas; e os termoplásticos, que perdem a solidez quando sujeitos a um aumento de temperatura, regressando ao seu estado inicial quando arrefecidos (Paiva, 2010).

As resinas utilizadas na indústria de derivados de madeira são resinas termoendurecíveis, sendo as aminoresinas o grupo mais importante e no qual estão incluídas as resinas ureia-formaldeído (UF), as resinas melamina-formaldeído (MF) e as resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF) (Dunky, 1998; Pizzi, 2003).

Apesar das imensas vantagens que estas resinas possam ter, todas elas apresentam um problema em comum: a emissão de formaldeído. O formaldeído foi durante muitos anos considerado um potencial agente cancerígeno (Grupo 2A), contudo, recentemente, foi reclassificado como

agente cancerígeno (Grupo 1) para os seres humanos, o que agravou ainda mais esta problemática (IARC, 2006). Imensos esforços e estudos têm sido feitos para reduzir tais emissões, tendo-se descoberto que a incorporação de pequenas percentagens de melamina nas resinas UF melhora a sua resistência à água e, conseqüentemente, contribui para uma diminuição das emissões de formaldeído. É sabido que as ligações amino-metileno são suscetíveis ao ataque hidrolítico, mas, com a introdução da melamina, são obtidas ligações mais estáveis, muito provavelmente devido ao anel presente na sua estrutura. (Dunky, 1998; Paiva et al., 2012)

A *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.*, uma empresa pertencente ao *Grupo Sonae Indústria*, que é um dos maiores produtores mundiais de painéis de aglomerado de madeira, produz resinas UF, MF e MUF, entre outras. Esta empresa, como uma das maiores produtoras ibéricas de resinas que é, tem também efetuado um esforço no sentido de diminuir as emissões de formaldeído das suas resinas.

É no contexto de redução das emissões de formaldeído dos produtos derivados das resinas sintéticas e também pelo facto de estas resinas serem derivadas de combustíveis fósseis, que surge o presente projeto. Este tem como principal objetivo baixar as emissões de formaldeído de produtos derivados de madeira, nomeadamente dos aglomerados de madeira, utilizando produtos de base natural, combatendo, assim, não só o problema das emissões de formaldeído, mas também o facto de estas resinas serem derivadas de matérias-primas não renováveis.

O projeto consistirá essencialmente na escolha de um ou mais biopolímeros, com base na literatura, que sejam compatíveis com resinas UF e que possam ajudar a combater o problema em questão. Estes serão introduzidos através da sua própria adição durante o processo de fabrico de painéis de aglomerado de madeira ou na síntese de resinas UF com incorporação do biopolímero. Todas as resinas produzidas serão caracterizadas físico-quimicamente e posteriormente aplicadas na produção de painéis. Todos os painéis produzidos durante este trabalho serão também analisados via testes físico-mecânicos.

1.2 Apresentação da Empresa

Tal como foi referido anteriormente, a *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.* é uma empresa pertencente ao *Grupo Sonae Indústria*, o qual é um dos maiores produtores de painéis de madeira do mundo, tendo cerca de 21 unidades fabris localizadas em 6 países espalhados por 3 continentes. Cerca de 90 % da capacidade de produção deste grupo é para a produção de aglomerados de partículas, PB (do inglês *particle board*), e aglomerados de fibra média, MDF (do inglês *medium density fiberboard*).

No que toca à *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.*, esta situa-se na Área Industrial de Sines e dedica-se, essencialmente, à produção de formaldeído e de resinas à base de formaldeído, tais como resinas UF, MF e MUF e ainda resinas fenol-formaldeído, PF (do inglês *phenol-formaldehyde*). A principal utilização destas resinas é como agente aglutinador (cola) na produção de diversos produtos derivados de madeira e papel, sendo que outras empresas do *Grupo Sonae Indústria* são os principais consumidores destas resinas.

1.3 Contributos do Trabalho

O principal objetivo deste projeto é a diminuição do teor de formaldeído dos painéis de aglomerado de madeira produzidos com resinas UF, recorrendo a aditivos de base natural, sendo necessário testar vários bioaditivos e a melhor maneira de os introduzir, de forma a atingir o objetivo pretendido.

Durante os 5 meses de duração deste trabalho, foram testados 3 bioaditivos diferentes: a proteína de soja, o quitosano e a caseína. Foi ainda testada a melhor forma de os introduzir: se em pó ou em solução, se na produção de painéis ou diretamente na síntese de resinas.

A proteína de soja foi o bioaditivo que se demonstrou mais promissor, tendo sido estabelecida a sua incorporação, em forma de solução, na síntese de resinas UF, mais concretamente na etapa de condensação ácida, como melhor método para a obtenção de painéis de madeira com teor de formaldeído mais baixo. Concluiu-se que a síntese de resinas UF com proteína de soja incorporada pode diminuir até 37 % das emissões de formaldeído a partir dos aglomerados de madeira produzidos com as habituais resinas UF.

É ainda importante realçar que, com este trabalho, a empresa deu os seus primeiros passos na introdução de compostos de base natural nas suas resinas, tendo também adquirido uma boa base bibliográfica sobre aquilo que neste momento já é praticado nesta área, bem como aquilo que poderá ser promissor para futuros estudos, pois, atualmente, a produção de resinas com uma percentagem de compostos naturais na sua composição é um dos grandes objetivos da empresa.

1.4 Organização da Tese

A presente tese está dividida em 5 capítulos sendo o primeiro capítulo a Introdução, no qual é feito um enquadramento geral sobre a indústria dos derivados de madeira, sobre as resinas que estas utilizam e ainda sobre as problemáticas associadas ao formaldeído, as quais deram origem a este projeto.

Num segundo capítulo, intitulado de Contexto e Estado da Arte, é apresentada uma revisão bibliográfica, mais extensa e incidente, sobre resinas UF e a problemática das emissões de formaldeído a partir dos produtos produzidas com as mesmas e, numa etapa final do capítulo, apresentam-se as soluções já existentes no mercado, bem como as soluções e/ou trajetos que o presente trabalho poderá ter.

A descrição detalhada de todos os procedimentos elaborados ao longo do projeto, tais como a síntese de resinas UF, a obtenção de soluções de proteína de soja hidrolisada, a caracterização de resinas, a produção de painéis de aglomerado de madeira e a sua avaliação físico-mecânica, é apresentada no terceiro capítulo, a Descrição Técnica.

Seguidamente, aparece o capítulo da Discussão de Resultados, onde são apresentados todos os resultados obtidos no decorrer do projeto, bem como a sua análise crítica e a justificação de cada passo dado ao longo do projeto. São ainda apresentados alguns comentários sobre o decorrer das sínteses realizadas.

Por último, surge o quinto capítulo, as Conclusões. Aqui, são enumeradas as principais conclusões retiradas ao longo do projeto. É ainda efetuada uma reflexão de todo o trabalho realizado através da enumeração dos seus objetivos e do seu grau de concretização. São também apresentadas algumas recomendações para futuros trabalhos dentro do mesmo contexto, bem como as principais limitações encontradas no decorrer do trabalho. Por último, é exposta uma opinião pessoal sobre o trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

A produção industrial de resinas UF teve início na Alemanha em 1931, tendo sofrido desde então diversas evoluções. Atualmente, este tipo de resina é considerado o adesivo mais relevante na indústria dos aglomerados de madeira, sendo que, anualmente, são produzidas cerca de 14 milhões de toneladas de resinas UF (Ferra, 2010). É na produção de aglomerados de madeira que reside a principal aplicação desta resina (cerca de 61%), embora esta classe de resinas possa ainda ter outras aplicações, mas em menor dimensão, tais como aglomerados de fibra média (27%), laminados (7%) ou contraplacados (5%). (Conner, 2001)

As resinas UF, após a cura, formam uma rede polimérica, termoendurecível. Antes da cura, as resinas líquidas consistem, essencialmente, numa dispersão aquosa de monómeros não reagidos, oligómeros e polímeros, lineares ou ramificados (Dunky, 1998).

A síntese de resinas ureia-formaldeído ocorre geralmente por um processo denominado de alcalino-ácido, o qual se divide essencialmente numa metilolação em meio básico, seguida de uma condensação ácida. A metilolação da ureia consiste na reação do seu grupo metilo com o grupo carbonilo do formaldeído, dando origem aos chamados grupos metilol ou metilolureias (Figura 2.1). Esta etapa pode ocorrer em toda a gama de pH, como se pode visualizar na Figura 2.2, sendo que, a pH's neutros, a reação é mais lenta. No processo alcalino-ácido, esta etapa é levada a cabo em meio básico, favorecendo, assim, as reações que originam os grupos metilol e inibindo as reações que envolvem a condensação desses mesmos grupos. De seguida, dá-se a etapa de condensação ácida, sendo que é neste passo que ocorre verdadeiramente a formação da resina UF. Tal como o próprio nome indica, esta ocorre em meio ácido, sempre, pois pH's baixos favorecem as reações entre os grupos metilol, a ureia e o formaldeído ainda existentes na mistura reacional, dando origem a uma rede polimérica tridimensional. Nesta fase, o crescimento do polímero dá-se através a formação de ligações metileno-éter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) e/ou ligações metileno ($-\text{CH}_2-$) (Figura 2.3). As reações de condensação são levadas a cabo até que se atinja a viscosidade pretendida, sendo terminadas através da neutralização da mistura reacional com uma solução básica (Conner, 1996; Dunky et al., 2003; Ferra, 2010; Costa, 2013).

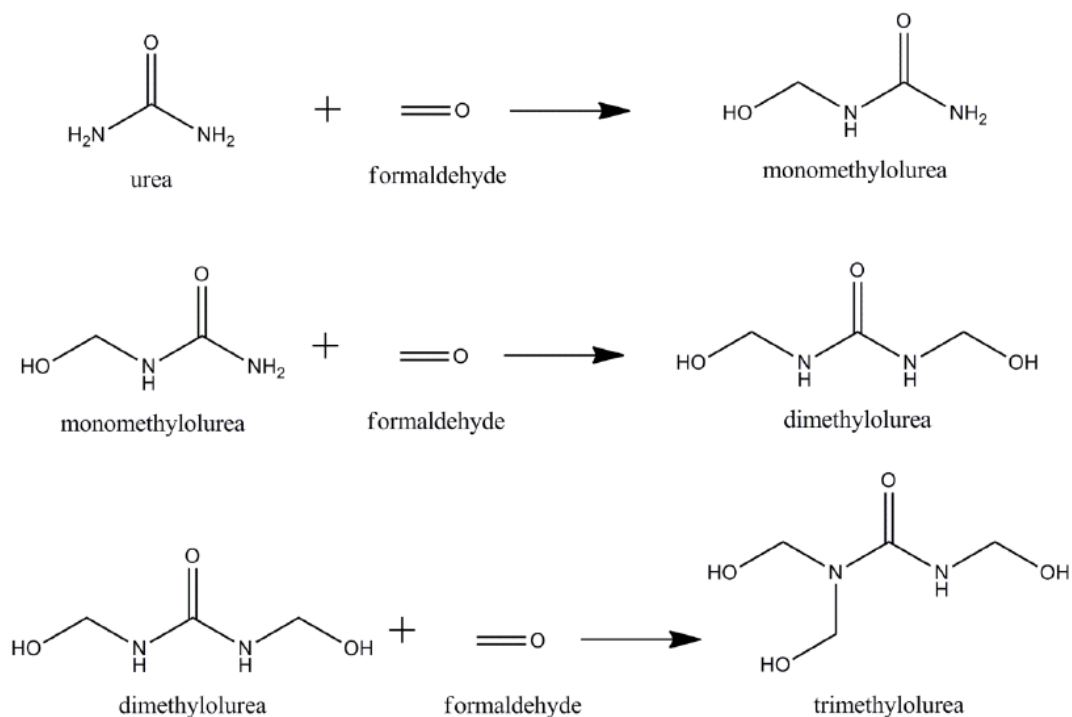


Figura 2.1 - Formação de metilolureias (adaptado de Costa (2013)).

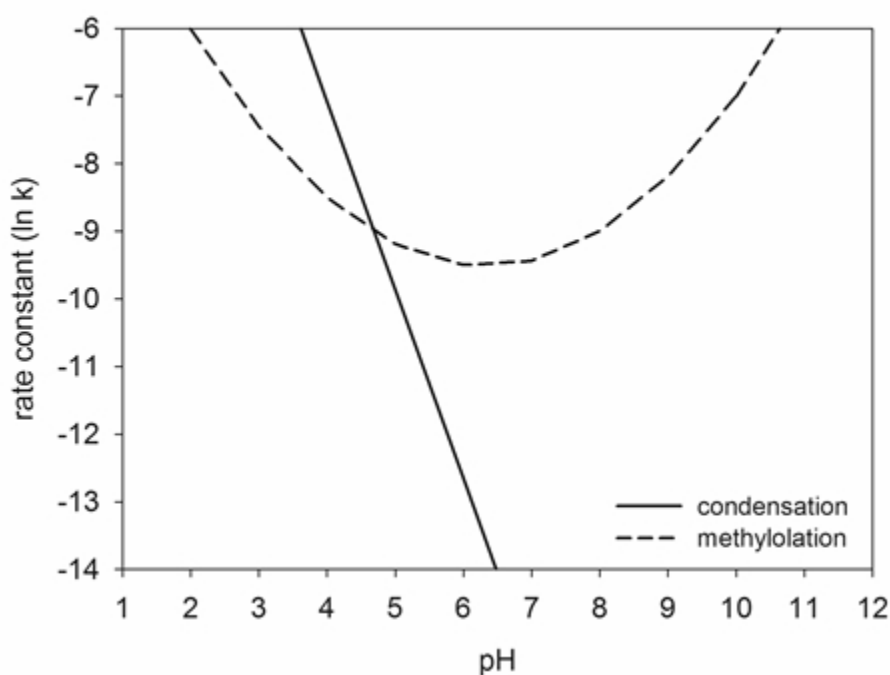


Figura 2.2 - Variação da constante de velocidade das reações de metilolação e condensação com o pH (adaptado de Conner (1996)).

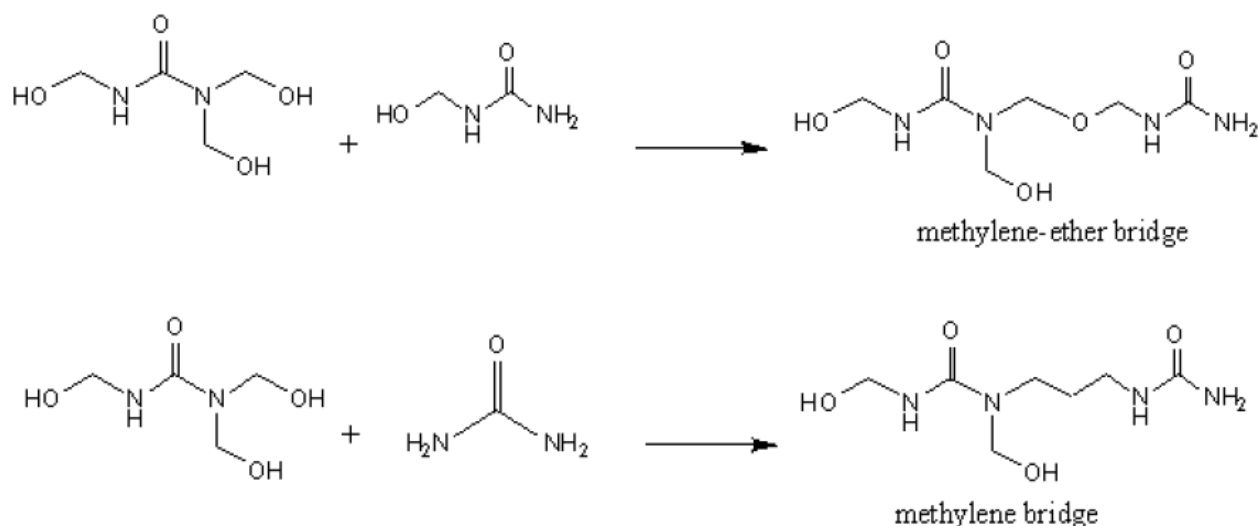


Figura 2.3 - Formação de pontes metileno-éter e pontes metileno (adaptado de Paiva (2010)).

O processo de síntese descrito anteriormente é o mais convencional e mais utilizado para a produção industrial de resinas UF. No entanto, existe outro processo com alguma importância, denominado de síntese em meio fortemente ácido. Este processo de síntese, apesar de não se demonstrar relevante para o projeto em questão, consiste na eliminação da etapa de metilolação em meio básico, conduzindo a reação inicial em ambiente fortemente ácido, na qual as reações de metilolação e condensação ocorrem simultaneamente (Paiva, 2010; Costa, 2013).

Este tipo de resina é usado em larga escala na indústria da madeira devido ao seu baixo custo, baixas temperaturas de cura, facilidade de uso sob uma grande variedade de condições de cura, solubilidade à água, elevada resistência à abrasão, dureza e ausência de cor. Contudo, as resinas UF possuem desvantagens, tais como uma baixa resistência à água, especialmente quando combinadas com calor, e a presença de formaldeído livre na sua composição (Conner, 1996).

O formaldeído é, atualmente, o grande problema destas resinas. A sua presença gera uma grande ambivalência, pois, além de ser necessário para induzir a reação de cura durante a produção do aglomerado de madeira, este é derivado de uma fonte não renovável e a sua emissão é extremamente prejudicial à saúde humana. As emissões de formaldeído a partir dos painéis de aglomerado de madeira ocorrem devido à existência de formaldeído não reagido nos aglomerados, bem como devido às reações de hidrólise do polímero UF sob determinadas condições de temperatura e humidade (Pizzi, 2003; Paiva et al., 2012).

Foi no final da década de 1970, durante a crise energética, que impulsionou um maior isolamento dos edifícios, que surgiram as primeiras apreciações acerca da qualidade do ar

interior dos mesmos. Tal acontecimento levou a que fossem detetados valores elevados de formaldeído no ar interior dos edifícios, sendo os produtos derivados de madeira, utilizados no interior dos mesmos, a sua principal causa. O maior isolamento dos edifícios para um menor consumo de energia resultou numa menor ventilação dos mesmos, o que provocou um aumento da concentração de poluentes gasosos nas atmosferas interiores dos edifícios e, consequentemente, um aumento dos problemas de saúde relacionados com a maior inalação de poluentes, nomeadamente o formaldeído. Desde então, o formaldeído tornou-se num grave problema, quer para as indústrias de derivados de madeira, quer para as indústrias que produzem as respetivas resinas, tendo estas vindo a diminuir as emissões de formaldeído dos seus produtos ao longo dos últimos 30 anos (IARC, 2006).

No final dos anos 80, a *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) classificou o formaldeído como um provável agente carcinogénico humano sob condições anormais de elevada ou longa exposição (EPA, 1989). A *Organização Mundial de Saúde* (OMS) classificou também o formaldeído como provável carcinogénico para os seres humanos, pertencendo ao Grupo 2A até 2006. Em 2004, a *International Agency of Research on Cancer* (IARC) sugeriu uma reclassificação do formaldeído como carcinogénico para os seres humanos (Grupo 1), afirmando que existem evidências suficientes em humanos e em experiências com animais para provar a carcinogenicidade do formaldeído, tendo esta recomendação sido publicada oficialmente em 2006 (IARC, 2006).

Apesar desta reclassificação ainda não estar juridicamente vinculada, o efeito da mesma sobre os produtores de resinas e/ou derivados de madeira já se tem revelado. Estes estão, atualmente, a realizar um esforço ainda maior no sentido de encontrar formas de resolver este problema, sendo o presente projeto um exemplo disso.

Na Tabela 2.1, apresentam-se os limites máximos atuais impostos para as emissões de formaldeído dos vários derivados de madeira, sendo que estes dependem efetivamente do método de análise e da legislação em vigor num determinado país ou região.

Segundo Conner (1996), existem cinco metodologias diferentes que se podem seguir para se alcançar uma diminuição das emissões de formaldeído:

- Alteração da formulação da resina ureia-formaldeído;
- Adição de um captador de formaldeído na respetiva síntese do adesivo;
- Adição de um captador de formaldeído aquando da aplicação da resina para fabrico do painel de madeira;
- Tratamento do painel de madeira depois de fabricado com um captador de formaldeído ou por aplicação de revestimentos ou laminados;
- Mudança para um sistema adesivo totalmente diferente.

Tabela 2.1 - Limites máximos de emissão de formaldeído em aglomerados de madeira e aglomerados de fibra média (adaptado de Nakos et al. (2005)).

COUNTRY	STANDARD	METHOD	BOARD CLASS	LIMIT VALUE
Europe	EN 13986	Chamber ENV 717-1 Perforator EN 120	E1	≤0.1ppm ≤8mg/100g
			E2	>0.1ppm >8 - ≤30mg/100g
Australia	AS/NZS 1859.1 & 2	Desiccator AS/NZS 4266.16 Perforator AS/NZS 4266.15	E1	PB: ≤1.5mg/L ≤8mg/100g MDF: ≤1.0mg/L ≤9mg/100g
			E2	PB: >1.5 - ≤5.4mg/L >8 - ≤30mg/100g MDF: >1.0 - ≤3.3mg/L >9 - ≤30mg/100g
N. America	ANSI A208.1 & 2	Large chamber ASTM E1333	Single class	≤0.3ppm
Japan	JIS A 5908 & 5905	Desiccator JIS A 1460	F**	≤1.5mg/L
			F***/E0	≤0.5mg/L
			F****/SE0	≤0.3mg/L

A abordagem mais utilizada até hoje tem sido a alteração da formulação da resina UF através do abaixamento da razão molar entre o formaldeído e a ureia (F/U), existindo vários estudos neste sentido: Myers (1984), Dongbin (2006), Que (2007), entre outros. Tem sido também bastante estudada a adição de novos compostos à resina UF, nomeadamente aditivos sintéticos, tais como: soluções de ureia ou pré-polímeros de ureia-formaldeído (Park et al., 2008), metabissulfito de sódio (Costa, 2013), propilamina, metilamina, etilamina ou soluções de ciclopentanamina (Boran et al., 2011), melamina (Paiva et al., 2011), entre outros. A descoberta das resinas melamina-ureia formaldeído (MUF) foi o resultado mais relevante neste contexto de aditivos sintéticos. Estas são as duas principais técnicas utilizadas para minimizar as emissões de formaldeído dos aglomerados de madeira, pois são, de facto, eficientes (Conner, 1996).

Contudo, o maior restringimento dos limites máximos de emissão de formaldeído tem levado a que as metodologias utilizadas atualmente se tenham tornado quase insuficientes. O facto de o formaldeído ser derivado de uma fonte não renovável começa também a ser um maior

problema para as indústrias produtoras de resinas. Começa a surgir a necessidade de incorporar, pelo menos, algumas matérias-primas com origem em fontes renováveis, de maneira a tornar as resinas sintéticas produtos mais ecológicos.

A junção dos dois desafios referidos no parágrafo anterior impulsionou uma nova abordagem desta temática, que se baseia na introdução do conceito de biopolímeros em resinas sintéticas.

Biopolímeros são, na sua essência, polímeros produzidos por seres vivos, isto é, são biomoléculas poliméricas. Contêm unidades monoméricas que são covalentemente ligadas, de forma a originarem estruturas maiores. Existem três classes principais de biopolímeros, classificadas de acordo com as unidades monoméricas usadas, bem como com a estrutura do biopolímero formado: os polinucleótidos (ADN e ARN), que são compostos por polímeros longos com 13 ou mais monómeros de nucleótidos; os polipéptidos, que são polímeros curtos de ácidos amínicos; e os polissacarídeos (tais como a celulose, o alginato, etc.), que são muitas vezes estruturas de hidratos de carbono poliméricos ligados linearmente (Chandra et al., 1998; Kumar et al., 2007)

Uma diferença importante entre a definição de biopolímeros e os restantes polímeros pode ser encontrada nas suas estruturas. Todos os polímeros são constituídos por unidades repetitivas, às quais se dá o nome de monómeros. Os biopolímeros, por seu lado, possuem uma estrutura bem definida, embora esta não seja uma característica definidora (exemplo: lenhina). A composição química exata e a sequência em que estas unidades estão dispostas é chamada de estrutura primária. Muitas vezes, os biopolímeros apresentam uma forma compacta característica, que determina as suas funções biológicas, sendo que esta depende da estrutura primária dos mesmos. (Stupp et al., 1997).

Atualmente, a introdução de biopolímeros na indústria da madeira pode ser feita de diferentes formas: por adição/incorporação de biopolímeros na síntese de resinas e/ou na produção de painéis de aglomerado de madeira, ou então através da formulação de um bioadesivo de raiz capaz de substituir as resinas à base de formaldeído.

De entre a vasta gama de biopolímeros existentes no mercado e passíveis de serem estudados, do ponto de vista de incorporação em resinas UF e/ou incorporação na produção de painéis de aglomerado de madeira, os mais interessantes a nível de reduções de emissões de formaldeído poderão ser o amido (Moubarik et al., 2010), os taninos (Bisanda et al., 2003; Boran et al., 2012; Moubarik et al., 2013), a proteína de soja (Lorenz et al., 1999; Qu et al., 2015), a caseína (Lorenz et al., 1999; Raval et al., 2005), o quitosano (Yang et al., 2011), entre outros.

Existe, atualmente, um foco cada vez maior na investigação e desenvolvimento destas resinas com bioaditivos, muitas vezes chamadas também de bioadesivos, no sentido de descobrir qual o bioaditivo ou bioadesivo mais promissor, a nível da redução das emissões de formaldeído, e

qual o melhor método de o introduzir nas indústrias de madeira. Obviamente, é também muito importante que estes novos adesivos não deterioreem em demasia as propriedades físico-mecânicas dos produtos derivados de madeira onde são aplicados.

Um dos biopolímeros que mais tem sido investigado é a proteína de soja, apesar da dificuldade de dissolução/dispersão desta em água e da elevada viscosidade que as soluções apresentam (Allen et al., 2015). Esta revela ser um potencial captador de formaldeído, o que a tornou um caso interessante e motivou alguns estudos (Lorenz et al., 1999; Qu et al., 2015, entre outros) que têm sido feitos com vista a perceber qual a sua verdadeira interação na resina e qual a melhor forma/método de a introduzir na resina UF. Existe também já alguma investigação no sentido de produzir adesivos completamente livres de formaldeído à base de proteína de soja (Cheng et al., 2004; Liu et al., 2007; Amaral-Labat et al., 2008; Prasittisopin et al., 2010).

A caseína é outro biopolímero que tem sido estudado neste contexto devido às suas boas propriedades adesivas, que remontam aos tempos da Primeira Guerra Mundial, onde eram usadas colas de caseína na construção de aviões. Segundo Raval (2005), a incorporação de caseína em resinas UF provoca um abaixamento do formaldeído livre nas resinas, mas, tal como acontece com a incorporação de proteína de soja, as resinas tornam-se mais viscosas.

Boran (2012), estudou a eficiência do uso de taninos como captadores de formaldeído, afirmando que a sua incorporação em resinas UF causa uma diminuição das emissões de formaldeído dos aglomerados de fibra média. Contudo, as propriedades mecânicas dos aglomerados são ligeiramente afetadas, sendo que, quanto maior a quantidade de tanino incorporada, maior é esse efeito. Moubarik (2010) sugere também que a utilização de tanino juntamente com amido em resinas UF provoca também um abaixamento das emissões de formaldeído nos aglomerados de madeira.

A *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.* está também a dar os primeiros passos no conceito de uso de biopolímeros como captadores de formaldeído. Surgiu assim este projeto, durante o qual se pretende encontrar um biopolímero promissor para reduzir as emissões de formaldeído a partir de painéis de aglomerado de madeira, sem deteriorar em demasia as suas propriedades físico-mecânicas, e determinar qual o melhor método para o introduzir numa resina ureia-formaldeído.

3 Descrição Técnica

3.1 Produção de Resinas

Tal como referido anteriormente, a síntese de resinas ureia-formaldeído pode ser realizada pelo processo alcalino-ácido, sendo este o processo mais convencional e mais utilizado a nível industrial, ou pelo processo em meio fortemente ácido. Neste trabalho, utilizou-se o processo alcalino-ácido para sintetizar as resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada, visto este ser o processo utilizado na *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.* para a produção de resinas UF. O processo alcalino-ácido está dividido, essencialmente, em duas etapas: a metilolação, em meio básico, e a condensação, em meio ácido. Contudo, na prática, considera-se que existe ainda uma terceira etapa, comumente chamada de ureia final.

Todas as resinas foram sintetizadas em balões de fundo redondo de 2 L, devidamente equipados com um agitador mecânico e um termopar, tal como se pode visualizar na Figura 3.1. A medição do pH foi realizada com um eléctrodo combinado de vidro e a viscosidade foi medida por um viscosímetro de *Brookfield*.

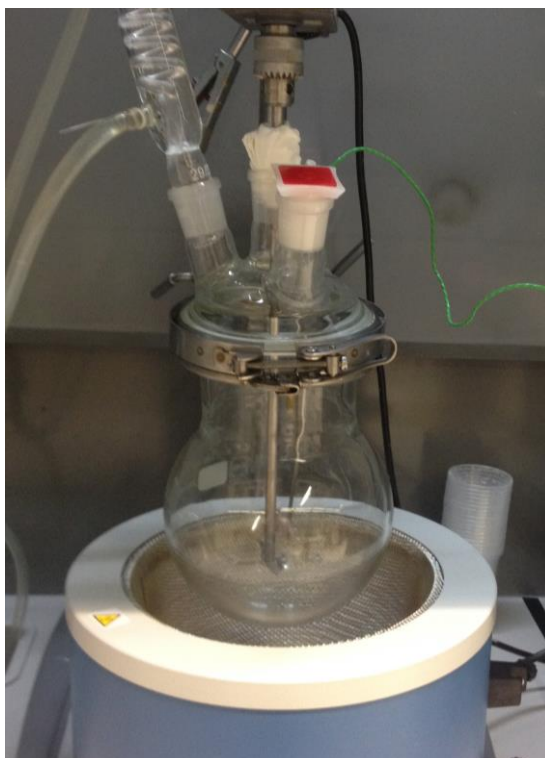


Figura 3.1 - Reator laboratorial de 2 L para síntese laboratorial de resinas UF.

3.1.1 Produção de Resinas UF

1ª Etapa

Para iniciar a etapa de metilolação o *pH* da solução de formaldeído a 50 % (m/m) é ajustado para valores entre 7,5 e 9 com hidróxido de sódio a 50 % (m/m) (para prevenir que nesta etapa ocorram reações de condensação). De seguida, dá-se a adição da primeira ureia, iniciando-se assim a formação dos grupos metilol (Figura 2.1). Nesta etapa, segundo Dunky (1998), podem ainda ocorrer reações secundárias, originando acetais ou hemiacetais, entre outros. Esta etapa inicia-se a cerca de 60 °C, sendo a temperatura controlada com o auxílio de uma manta de aquecimento até uma temperatura entre 70 e 80 °C.

2ª Etapa

Após a etapa de metilolação, é adicionado ácido acético a 30 % (m/m) até que a mistura reacional se encontre a um *pH* entre 0 e 6. Nesta etapa, ocorre novamente adição de ureia de uma forma faseada, sendo esta acompanhada por um aumento de temperatura progressivo até cerca de 90-98 °C com o auxílio de uma manta de aquecimento. Aqui, ocorrem essencialmente reações de condensação, originando moléculas poliméricas, de pesos moleculares médios e elevados, através de ligações metileno e/ou metileno-éter (Figura 2.3), ocorrendo ainda alguma libertação de formaldeído e água.

Depois de terminada a adição total da segunda ureia, a reação prossegue, até que esta atinja a viscosidade pretendida. Para controlar a evolução da resina, são retiradas amostras do reator, geralmente de 15 em 15 minutos, para análise de *pH* e viscosidade, sendo que, quando a viscosidade desejada é atingida, a reação é terminada por neutralização da mistura reacional com adição de hidróxido de sódio 50 % (m/m) até um *pH* ligeiramente alcalino (7,5-8,5).

3ª Etapa

Nesta etapa, a resina é arrefecida, geralmente com água, até aos 45 °C, adicionando-se então a chamada ureia final. Com esta adição, a razão molar F/U baixa para valores entre 1.2-1.1 ajudando também ao arrefecimento da mistura.

3.1.2 Preparação de soluções de Proteína de Soja Hidrolisada

A preparação de soluções de proteína de soja hidrolisada, além de ser um passo muito importante no desenvolvimento do presente trabalho, é também um procedimento limitado devido à dificuldade de obter soluções com concentração elevada. Na verdade a dissolução da proteína de soja em água é bastante reduzida, pelo que estas soluções são, na realidade, dispersões estáveis de proteína de soja em água.

As soluções de proteína de soja hidrolisada foram preparadas em reatores de 250 ou 1000 mL de volume, equipados com uma camisa de aquecimento e com agitação mecânica (Figura 3.2).

Numa fase inicial, adiciona-se a água ao reator e, de seguida, adiciona-se a proteína de soja em pó estando a mistura sempre em constante agitação. A solução fica turva o que indica que a proteína está dispersa na água. De seguida, é adicionado hidróxido de sódio a 50 % (m/m) e a temperatura da solução é aumentada até 70 °C e mantida, em constante agitação, durante 1 hora. Durante este projeto, foram preparadas soluções de proteína de soja hidrolisada com concentrações de 13,5 %, 25 % e 30 %.

A adição de hidróxido de sódio aumenta substancialmente a solubilidade da proteína de soja e, ao mesmo tempo, hidrolisa a proteína, aumentando a sua reatividade, isto é, origina uma proteína com mais grupos reativos para que esta consiga mais facilmente reagir com outros compostos.

O procedimento de preparação das soluções de proteína de soja hidrolisada foi adaptado de alguns procedimentos encontrados na literatura (Barac et al., 2004; Qu et al., 2014).



Figura 3.2 - Reator de 250 mL, com camisa de aquecimento e agitador mecânico, para preparação de soluções de proteína de soja hidrolisada.

3.1.3 Produção de Resinas UF com incorporação de Proteína de Soja

Neste projeto, optou-se por, inicialmente, reproduzir uma síntese de resina UF com incorporação de proteína de soja, enunciada por Ping Qu em 2015, de forma a tentar obter

resultados semelhantes, bem como, e sobretudo, observar o decorrer da síntese para tentar perceber o decorrer dos acontecimentos em cada uma das fases da síntese de uma resina.

A síntese realizada por Qu (2015) é feita pelo processo alcalino-ácido, ou seja, idêntica à síntese de resina UF anteriormente descrita que é aplicada na empresa, e é enunciada de seguida:

1ª Etapa

Para iniciar a etapa de metilolação, a solução de formaldeído a 37,6 % (m/m) é ajustada a um *pH* de 7,8 com hidróxido de sódio a 30 % (m/m) e aquecida lentamente até uma temperatura entre 25-30 °C. De seguida, adiciona-se a primeira ureia numa única adição. Seguidamente, a temperatura é elevada até 60 °C dentro de 30 minutos a uma velocidade de 1 °C/min. Posteriormente, é adicionada a segunda ureia, continuando o aquecimento da mistura reacional a 1 °C/min até ser atingida a temperatura de 90 °C, mantendo-se esta durante 1 hora.

2ª Etapa

Após a etapa de metilolação, dá-se a condensação, onde o *pH* da mistura reacional é reajustado entre 4,5 e 5,0, usando uma solução de cloreto de amónio a 25 % (m/m), mantendo-se a reação até ao ponto final desejado.

3ª Etapa

Depois de atingido o ponto final da reação, o *pH* é novamente reajustado para 7,8, usando uma solução de hidróxido de sódio a 30 % (m/m). Depois de a temperatura descer para valores entre 75 e 80 °C, é adicionada a última ureia mantendo-se a mistura nestas condições durante 1 hora. A resina resultante é, por fim, arrefecida até à temperatura ambiente, tendo uma razão molar F/U final de 1,2.

A proteína de soja hidrolisada foi incorporada, em forma de solução (13,5 % (m/m)), durante a síntese nas três etapas (metilolação, condensação e ureia final), sendo que 5 % da ureia molar foi substituída por proteína de soja hidrolisada.

Numa segunda etapa deste projeto, foram sintetizadas resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada, seguindo o processo de síntese de resinas UF descrito na secção 3.1.1, novamente com incorporação nas três diferentes etapas, tendo-se incorporado uma solução de 13,5 % de proteína de soja hidrolisada em percentagens de 5, 10 e 15 % do conteúdo total de resina.

Numa terceira e última fase, foram sintetizadas resinas com incorporação de 15 % de soluções de proteína de soja com concentrações de 25 % e 30 % (m/m).

3.2 Caraterização de Resinas

Após sintetizadas as resinas, é feita uma caraterização físico-química das mesmas por diversos motivos, tais como visualizar efetivamente em que propriedades da resina UF é que a incorporação de proteína de soja teve um maior efeito. Por outro lado, é necessário garantir que as resinas produzidas cumprem as especificações requeridas. Com este tipo de análise, é ainda possível verificar que as resinas produzidas seguem um padrão, alterando-se apenas as variáveis que se pretende. As propriedades analisadas aparecem geralmente no boletim de análise da resina, para que tanto a empresa como o cliente possam ter a certeza das caraterísticas/qualidade do produto. De seguida, apresentam-se as propriedades analisadas bem como uma breve descrição das mesmas.

- **pH**: o *pH* da resina é obtido pela medição potenciométrica do pH, recorrendo a um eletrodo combinado de vidro.
- **Viscosidade**: a viscosidade da resina é sempre determinada à temperatura constante de 25 °C num viscosímetro de *Brookfield*.
- **Teor de sólidos**: é determinado pela evaporação dos compostos voláteis de uma amostra de 2 g de resina numa estufa a 120 °C durante 3 h.
- **Reatividade**: a reatividade da resina é geralmente apresentada como o tempo, em segundos, que uma amostra de resina demora a gelificar. Uma amostra de 10 g de resina é diluída a 50 % dos seus sólidos e, de seguida, adicionam-se 3 mL de catalisador (sulfato de amónio). Após a preparação da amostra, colocam-se 250 µL da mesma num tubo de ensaio, sendo estes, de seguida colocados num banho de água em ebulição, isto é, a 100 °C, sendo medido o tempo decorrido até que esta gelifique. Para cada resina, são efetuados 3 ensaios.

Algumas destas propriedades, nomeadamente o teor de sólidos, são extremamente importantes para a produção dos aglomerados de madeira ou, também, para a obtenção de outras propriedades da resina, tal como a sua reatividade.

3.3 Produção de Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira

A produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira está dividida em quatro fases: preparação das matérias-primas; encolagem; formação do colchão e prensagem. Neste projeto, a produção de painéis pode ser dividida em duas partes: numa primeira parte, foram produzidos

painéis com uma resina UF comercial e com adição de potenciais “biocaptadores” de formaldeído em forma de pó, tais como a proteína de soja, o quitosano e a caseína. Numa segunda parte, foram produzidos painéis com todas as resinas UF com incorporação de proteína de soja sintetizadas com sucesso.

Os painéis de madeira são constituídos por uma camada interna (núcleo) e duas camadas externas (faces). A camada interna é constituída por partículas de madeira de maior dimensão e a camada externa por partículas de madeira de menor dimensão. Para cada “biocaptador” ou resina, foram produzidos 5 painéis. Os painéis têm um tamanho de cerca de 220 mm x 220 mm e uma espessura entre 16-20 mm. As partículas de madeira foram fornecidas pela fábrica da *Sonae Indústria* de Oliveira do Hospital, sendo que a resina UF comercial utilizada na parte inicial deste projeto foi fornecida pela empresa *Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.*



Figura 3.3 - Painéis de aglomerado de partículas de madeira.

3.3.1 Preparação do sistema adesivo

O sistema adesivo referente à camada externa é preparado, adicionando água à resina, colocando-se, de seguida, o catalisador (sulfato de amónio 30 % (m/m)) e por fim dá-se a adição da parafina. Por fim, agita-se até a mistura ficar completamente homogénea. No que toca ao sistema adesivo para a camada interna, o procedimento de preparação é o mesmo, sendo que neste não se adiciona água à resina. As quantidades adicionadas de cada uma das matérias referidas anteriormente estão dependentes da quantidade de madeira que pretendemos encolar, sendo essa dependência uma proporcionalidade direta.

3.3.2 Encolagem das partículas de madeira

A encolagem das partículas de madeira é feita numa encoladora piloto, que é apresentada na Figura 3.4.

Nesta etapa, as partículas de madeira são colocadas no interior da encoladora e, de seguida, coloca-se a resina preparada na etapa anterior nos injetores. Os injetores, como estão ligados a um sistema de ar comprimido, pulverizam o sistema adesivo sobre as partículas de madeira de forma a obter uma mistura o mais homogénea possível.

A camada interna e a camada externa são encoladas separadamente, devido às diferenças que os seus sistemas adesivos apresentam e também pelo facto de terem partículas de tamanhos diferentes.



Figura 3.4 - Encoladora piloto.

Na fase inicial deste projeto, foram produzidos painéis com resina UF comercial com adição de proteína de soja, quitosano e caseína em pó no processo de encolagem. Esta adição foi feita apenas nas partículas da camada interna e consistiu na encolagem normal das partículas com a resina e, após o final da mesma, na abertura da encoladora e na adição manual do aditivo em forma de pó por toda a madeira. De seguida, a encoladora é novamente fechada e acionada durante cerca de 5 minutos para garantir uma mistura uniforme.

3.3.3 Formação do colchão

Após a encolagem das duas camadas, prossegue-se à formação do painel numa forma de tamanho 220 mm x 220 mm x 80 mm. Todas as camadas são colocadas da forma mais uniforme possível, para que o painel final seja também o mais uniforme possível.

3.3.4 Prensagem das partículas de madeira

A etapa final da produção de painéis de aglomerado de madeira consiste na prensagem do colchão formado na etapa anterior. Neste trabalho, utilizou-se para tal uma prensa de pratos quentes (Figura 3.5) equipada com termopares, sensor de posição, célula de carga e transdutor de pressão, de forma a permitir controlar as variáveis processuais a partir de um *software* desenvolvido anteriormente em *Labview*.

Os painéis produzidos no âmbito deste projeto foram prensados à temperatura de 190 °C com um tempo de prensagem de 150 s.



Figura 3.5 - Prensa de pratos quentes.

3.4 Caracterização físico-mecânica dos Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira

Após a produção dos painéis de madeira, é necessária uma caracterização físico-mecânica dos mesmos, de forma a observar quais as diferenças entre os painéis ditos *standard* e os painéis que sofreram modificações no seu processo de produção ou que foram fabricados com novas resinas. Toda esta caracterização de painéis foi realizada nas instalações do Departamento de

Engenharia de Madeiras (DEMad) da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viseu (ESTV-IPV). De seguida, são apresentadas e descritas as propriedades analisadas.

3.4.1 Massa Volúmica

A massa volúmica ou densidade dos painéis foi determinada segundo a Norma Portuguesa NP EN 323 (2002), a qual declara que a massa volúmica de um painel de madeira é determinada pela razão da massa de um provete quadrado (50 mm x 50 mm), pelo seu volume, sendo que ambos têm de ser medidos com o mesmo teor de água.

A massa volúmica, ρ , de cada provete (em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) é dada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde m corresponde à massa do provete (em kg) e b_1 , b_2 e t são as dimensões do provete (em m). De cada painel produzido, é retirado apenas um provete, para a determinação da massa volúmica do respetivo painel.

3.4.2 Resistência à tração perpendicular às faces do painel de madeira

A resistência à tração perpendicular às faces ou resistência interna do painel foi determinada segundo a Norma Portuguesa NP EN 319 (2002). Esta norma diz que esta propriedade é obtida, submetendo um provete (50 mm x 50 mm) a uma força de tração aplicada a velocidade constante até à sua rotura, sendo a resistência interna calculada pela relação entre a carga máxima e a superfície do provete (Equação 3.2).

$$f_t = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a \times b} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde $F_{m\acute{a}x}$ é a carga de rotura (em N) e a e b são as dimensões do provete (em mm). A resistência interna, f_t , é geralmente expressa em $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$.

De cada painel produzido é retirado apenas um provete para a determinação da sua resistência interna. É de realçar, por fim, que esta é uma das propriedades mais importantes dos painéis de aglomerado de partículas de madeira e terá sempre bastante peso na avaliação do sistema adesivo utilizado para a produção de painéis.

3.4.3 Inchamento em espessura após imersão em água

O inchamento em espessura de um painel de madeira após imersão em água é determinado segundo a Norma Portuguesa NP EN 317 (2002), a qual indica que esta propriedade deve ser

determinada através da medição da espessura de um provete (50 mm x 50 mm) antes e depois da imersão total do mesmo em água durante 24 horas. A norma refere ainda que os provetes devem ser acondicionados a uma temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a uma humidade relativa de $(65 \pm 5) \%$.

O inchamento em espessura de cada provete, G_t , geralmente expresso em percentagem da espessura original, é calculado pela seguinte equação:

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

onde t_1 corresponde à espessura inicial do provete e t_2 à espessura do provete após a imersão em água, ambos expressos, geralmente, em mm.

Tal como as propriedades anteriores, também o inchamento em espessura de cada painel é obtido por um único provete.

3.4.4 Teor de água

O teor de água de um aglomerado de partículas de madeira é determinado segundo a Norma Portuguesa NP EN 319 (2002), que estabelece que este é obtido, por pesagem, a partir da razão entre a perda de massa de um provete sujeito a secagem até massa constante a $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a massa do provete final (após secagem). A norma estabelece ainda que o provete deve ter uma massa inicial mínima de 20 g, não havendo influência quer da forma quer das dimensões do mesmo.

O teor de água de cada painel, H , mais uma vez, é obtido por um único provete, sendo calculado pela Equação 3.4, onde m_H é a massa inicial do provete e m_0 é a massa do provete após secagem, ambas expressas em gramas.

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

3.4.5 Teor de formaldeído

O teor de formaldeído de um painel de madeira é determinado pela Norma Portuguesa NP EN 120 (2002). Esta norma descreve um método de extração habitualmente chamado de método do perforador e que consiste na extração de formaldeído de um provete por meio de tolueno em ebulição, sendo transferido para água destilada. O teor de formaldeído da solução aquosa é posteriormente obtido por espectrofotometria pelo método da acetona.

No âmbito deste projeto, esta é a propriedade dos painéis mais importante a analisar e sobre a qual se pretende atuar.

4 Discussão de Resultados

4.1 Protocolo 1 - adição de bioaditivos em pó no processo de produção de painéis de aglomerado de madeira

Tal como foi referido anteriormente, o primeiro estudo realizado neste projeto prendeu-se com a adição de produtos de base natural em pó, com potencial para diminuir as emissões de formaldeído, durante o processo de produção dos painéis de madeira, mais concretamente, na etapa de encolagem. Esta abordagem inicial foi tomada com base na facilidade da sua concretização quer a nível laboratorial quer a nível industrial, no caso de obtenção de resultados bastante promissores.

Nesta etapa, e com base nos conhecimentos adquiridos na extensa pesquisa bibliográfica realizada, foram estudados três produtos de base natural: a proteína de soja, o quitosano e a caseína.

Cada bioaditivo foi adicionado apenas na etapa de encolagem da camada interna, de forma a evitar uma elevada diminuição das propriedades mecânicas dos painéis de madeira. Nesta etapa, todos os painéis foram produzidos com um tempo de prensagem de 150 s e a uma temperatura de 190 °C. Foram estudadas adições de 5 %, 10 % e 15 % de cada aditivo em pó, com base na quantidade de madeira necessária para a encolagem.

4.1.1 Proteína de Soja

Na Tabela 4.1, são apresentadas as propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos com adição de proteína de soja em pó na encolagem da camada interna dos mesmos.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição de proteína de soja em pó.

<i>Proteína de soja adicionada (%)</i>	0	5	10	15
<i>Resistência interna (N·mm⁻²)</i>	0,77	0,75	0,74	0,72
<i>Densidade (kg·m³)</i>	704	708	686	689
<i>Inchamento em espessura (%)</i>	24,8	27,8	29,4	28,4
<i>Teor de água (%)</i>	6,6	6,4	6,2	6,1
<i>Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)</i>	6,4	6,0	5,8	5,6

Os resultados apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos para cada um dos 5 painéis produzidos sob as mesmas condições (os resultados detalhados dos painéis produzidos neste protocolo, assim como nos protocolos seguintes, encontram-se no Anexo A). Para cada painel é realizada apenas uma medição da resistência interna, da densidade, da percentagem de inchamento em espessura e do teor de água. A resistência interna é medida com a exatidão de 1 %, tal como a norma obriga, e a medição do inchamento em espessura é feita com uma precisão de 0,01 mm. O teor de formaldeído, por ser um teste mais complicado e demorado, é apenas feito para um dos 5 painéis produzidos sob as mesmas condições e as suas medições podem ter uma variabilidade de cerca de 0,5 mg/100 g de placa anidra. Todas estas condições de avaliação de painéis de madeira aplicam-se a todos os painéis produzidos neste projeto.

O primeiro ensaio presente na tabela representa o conjunto de painéis que foram produzidos com uma resina UF comercial, fornecida pela empresa, sem qualquer adição de proteína de soja, que funcionará como termo de comparação para este bioaditivo, bem como para os seguintes.

Observando a Tabela 4.1, é possível inferir que um aumento da quantidade de proteína de soja adicionada causa uma diminuição do teor de formaldeído nos painéis de aglomerado de madeira. Uma adição de 15 % de proteína de soja causou uma diminuição do teor de formaldeído de 12,5 %. Em sentido contrário, um aumento da quantidade de proteína de soja adicionada resulta numa diminuição das propriedades mecânicas do painel, nomeadamente da sua resistência interna, que diminui cerca de 8 % quando se adiciona 15 % de proteína de soja na encolagem da camada interior do painel de madeira. No entanto, esta diminuição de algumas das propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidas pode ser consideradas aceitáveis, tendo em conta a diminuição minimamente significativa do teor de formaldeído das mesmas.

4.1.2 Quitosano

Na Tabela 4.2, são apresentadas as propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos com adição de quitosano em pó na encolagem da camada interna dos mesmos. Os resultados apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos para cada painel produzido sob as mesmas condições.

Tabela 4.2 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição quitosano em pó.

Quitosano adicionado (%)	0	5	10	15
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,77	0,68	0,68	0,65
Densidade (kg·m³)	704	656	656	665
Inchamento em espessura (%)	24,8	26,2	25,6	26,3
Teor de água (%)	6,6	6,1	6,2	6,0
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,4	5,9	6,1	6,6

Ao observar a Tabela 4.2, desde logo se pode afirmar que a adição de quitosano diminui, ainda mais, a resistência interna do aglomerado de madeira comparativamente com o bioaditivo anterior, a proteína de soja. Apesar de estas placas de madeira apresentarem percentagens de teor de água e de inchamento em espessura aceitáveis, o teor de formaldeído das mesmas não é tão satisfatório como no caso da proteína de soja, sendo que, não se observa sequer uma tendência de diminuição do teor de formaldeído com o aumento da percentagem de quitosano adicionada.

4.1.3 Caseína

Na Tabela 4.3, são apresentadas as propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos com adição de caseína em pó na encolagem da camada interna dos mesmos. Os resultados apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos para cada painel produzido sob as mesmas condições.

Tabela 4.3 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com adição de caseína em pó.

Caseína adicionada (%)	0	5	10	15
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,77	0,78	0,74	0,84
Densidade (kg·m³)	704	667	663	672
Inchamento em espessura (%)	24,8	26,3	24,5	2,61
Teor de água (%)	6,6	6,5	6,3	6,5
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,4	5,6	6,3	6,0

No que toca à adição de caseína, observa-se, na Tabela 4.3, que a resistência interna dos painéis de madeira é mantida ou até melhorada algo que já era minimamente expectável tendo em conta as excelentes propriedades adesivas da caseína. No entanto, os teores de formaldeído dos aglomerados produzidos com adição de caseína são inconclusivos, visto que uma adição de 5 % provoca uma diminuição de 12,5 % do teor de formaldeído, mas uma adição de 10 % apenas provoca uma diminuição de cerca de 1,5 % e, por último, uma adição de 15 % provoca uma diminuição de cerca de 6,2%, o que não nos permite sequer inferir que possa existir um ponto crítico.

Comparando agora os três bioaditivos testados nesta fase do projeto, pode-se facilmente excluir, em primeiro lugar, o quitosano. Este é claramente o bioaditivo menos promissor, quer a nível da diminuição do teor de formaldeído dos aglomerados de madeira, quer a nível de conservação das restantes propriedades físico mecânicas, nomeadamente da resistência interna do aglomerado que, a par do teor de formaldeído, é uma das suas propriedades mais importantes. Fazendo uma análise comparativa aos resultados obtidos com os dois aditivos restantes (proteína de soja e caseína), é possível concluir que o bioaditivo mais promissor é a proteína de soja, tendo em conta os objetivos do projeto enunciados anteriormente. Esta escolha é facilmente explicável, pois um aumento de adição de proteína de soja provoca uma maior diminuição do teor de formaldeído dos painéis de madeira, o que permite inferir que este bioaditivo pode atuar como captador de formaldeído. Por outro lado, podemos ainda inferir que um aumento da quantidade deste, na produção de painéis ou na síntese de resinas UF, poderá originar ainda maiores diminuições do teor de formaldeído dos painéis de aglomerado de madeira. O mesmo raciocínio não pode ser feito com a caseína, visto os resultados obtidos serem inconclusivos no que diz respeito ao teor de formaldeído.

Concluindo: ainda que, com o uso da caseína, propriedades como a resistência interna, o inchamento em espessura e o teor de água sejam muito pouco afetadas ou até mesmo melhoradas, é a proteína de soja que se revela mais promissora, pois esta permitiu obter o melhor resultado de teor de formaldeído em painéis de madeira com um impacto reduzido nas restantes propriedades do aglomerado.

4.2 Protocolo 2 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja em pó

A etapa seguinte deste projeto consistiu na síntese de duas resinas ureia-formaldeído, onde se procedeu à adição de proteína de soja em pó na etapa da metilolação, pois nesta etapa o pH

da resina situa-se entre 7,5 e 8,5, onde é suposto ocorrer uma melhor dispersão da proteína de soja.

A síntese da primeira resina não foi levada até ao seu término. Nesta síntese, adicionou-se, de uma vez só, 5 % de proteína de soja em pó com base na massa total de resina. Após a adição da proteína, no início da etapa de metilolação, verificou-se a formação de grânulos, isto é, não ocorreu dissolução nem dispersão da proteína de soja no formaldeído, nem após 90 minutos de constante agitação, o que impossibilitou a síntese desta resina.

Apesar de gorada a primeira tentativa de síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja, uma segunda resina foi sintetizada. Esta segunda síntese acabou por ser uma tentativa de evitar o que aconteceu na primeira. Foram alterados dois fatores: a percentagem adicionada, que passou de 5 % para 3 %, e foi realizada uma adição faseada durante cerca de 40 minutos, de forma a perceber o que acontece aquando da adição e a evitar a saturação da mistura como aconteceu anteriormente. Esta síntese, apesar de inicialmente apresentar grânulos/grúmulos de proteína de soja, foi levada até ao fim. Após a adição da proteína de soja, a mistura reacional foi deixada em constante agitação durante 20 minutos à temperatura de 65 °C, o que ajudou ao desaparecimento da maioria dos grúmulos existentes. A partir daqui, a síntese progrediu normalmente, sendo importante referir que esta teve uma evolução mais rápida da viscosidade na etapa de condensação. A resina foi então terminada com a adição da ureia final e, seguidamente, arrefecida à temperatura ambiente. Contudo, o arrefecimento da resina levou a que a sua viscosidade sofresse um aumento brutal, tendo a resina final ficado quase sólida, com uma consistência que se pode classificar de “pudim”, tal como se pode observar na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Resina UF com incorporação de 3 % de proteína de soja em pó.

Posto isto, conclui-se que, no presente projeto, a síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja em pó se mostrou inviável, por ser algo que carece de um estudo muito mais aprofundado, o qual não foi possível de realizar neste projeto, tendo em conta os seus objetivos e a sua duração.

4.3 Protocolo 3 - Reprodução da síntese de resina UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução realizada por Qu et al. (2015)

Abortada a hipótese de síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja em pó, foi então decidido que o passo seguinte deste projeto seria a síntese de resinas UF com a incorporação de proteína de soja em solução.

Para iniciar esta nova fase, tentou-se então a reprodução de uma síntese de resina UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução, como uma concentração de 13,5 % em massa, enunciada por Qu et al. (2015). Esta síntese tem o intuito de, em primeiro lugar, observar o comportamento da resina durante a sua síntese. De seguida, o objetivo passa por obter resultados semelhantes aos encontrados na literatura e, a partir daí, tentar adaptar este processo às resinas UF produzidas na empresa e, ao mesmo tempo, tentar obter resultados ainda melhores. A descrição deste procedimento de síntese foi efetuada na secção 3.1.3.

Contudo, a reprodução desta síntese não se mostrou fácil pois, na referência utilizada, nada é referido de quando parar a reação de condensação. A resina apresentou-se, no início da condensação, muito pouco viscosa. A resina mostrou-se também bastante morosa na etapa da condensação, isto é, passadas 2 horas na etapa de condensação a evolução da reação foi praticamente impercetível. Já seria expectável que a evolução da reação de síntese fosse mais lenta do que a da resina UF da empresa, utilizada neste projeto para o estudo comparativo, devido ao baixo teor de sólidos teórico da resina, cerca de 45 %, comparativamente aos cerca de 63 % de teor em sólidos teórico da resina UF da empresa. Provavelmente, esta resina poderia necessitar de mais tempo de condensação, algo que, nas condições do presente projeto, se mostrou completamente inviável. Posto isto, decidiu-se terminar a síntese de imediato, com neutralização da mistura reacional, adicionando de seguida a última ureia.

O teor em sólidos da resina final foi determinado, tendo-se obtido um valor de 44,1 %. Este valor, bastante próximo do valor teórico, indica que, aparentemente, a resina condensou tempo suficiente. Contudo, esta resina apresentou, em menos de 24 horas uma separação de fases. O que, em conjunto com a sua viscosidade muito baixa, impossibilitou a produção de painéis com a mesma.

4.4 Protocolo 4 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução

Apesar de falhada a tentativa de reprodução da síntese realizada por Qu et al. (2015), optou-se por, numa nova fase do projeto, aplicar o método usado por este, ou seja, adicionar uma solução de proteína de soja a 13,5 % (m/m) nas diferentes etapas da síntese de resinas UF, mas, desta vez, utilizando uma das formulações de síntese de resinas UF existentes na empresa e que é empregue industrialmente. Foram então sintetizadas 9 resinas, mais concretamente foram sintetizados 3 grupos de resinas, nos quais se adicionou a solução de proteína soja em percentagens de 5 %, 10 % e 15 % e, para cada uma destas percentagens, a adição da solução de proteína de soja hidrolisada foi realizada nas diferentes etapas: metilolação, condensação e ureia final. Foi ainda sintetizada uma resina UF sem qualquer adição de proteína de soja para efeitos comparativos e à qual se deu a nomenclatura de R0.

A solução de proteína de soja hidrolisada utilizada no presente protocolo tem uma concentração de 13,5 %, em massa, apresentando uma viscosidade muito semelhante à da água e um pH de 11,8.

4.4.1 Síntese e caracterização de resinas com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução

De seguida, na Tabela 4.4, são apresentadas as principais características das resinas UF sintetizadas com incorporação da proteína de soja hidrolisada em solução.

As resinas sintetizadas com incorporação de proteína de soja apresentaram uma etapa de condensação mais lenta, isto é, a resina UF sintetizada pela empresa e utilizada como termo comparativo neste projeto tem um tempo de condensação entre 60 a 120 minutos, enquanto as resinas com incorporação de proteína de soja apresentaram um tempo de condensação entre 120 a 220 minutos. Verificou-se que o aumento da percentagem de solução adicionada provoca um aumento do tempo de condensação da resina.

Tabela 4.4 - Características das resinas sintetizadas no Protocolo 4.

<i>Resina</i>	<i>% de solução adicionada</i>	<i>Etapa de adição</i>	<i>Teor de sólidos teórico (%)</i>	<i>Viscosidade (mPa·s)</i>	<i>pH</i>	<i>Teor de sólidos (%)</i>	<i>Reatividade (s)</i>
R0	0	-	63	180	8,20	62,7	53,6
R1	5	Metilolação	60,4	200	8,30	60,5	54,2
R2		Condensação	60,3	220	9,04	60,3	53,2
R3		Ureia final	60,3	130	9,42	60,7	53,4
R4	10	Metilolação	57,9	160	9,23	57,1	57,2
R5		Condensação	57,9	150	8,68	57,4	56,9
R6		Ureia final	57,8	110	9,67	56,8	54,8
R7	15	Metilolação	55,4	180	8,34	54,6	61,9
R8		Condensação	55,4	150	9,04	55,8	60,1
R9		Ureia final	55,3	100	9,73	54,7	59,5

A resina R0 é a resina-mãe, isto é, é uma resina UF sem qualquer adição de proteína de soja que servirá como termo de comparação para este estudo e para os estudos seguintes deste trabalho.

As resinas R3, R6 e R9 apresentam uma menor viscosidade final, pois a adição da solução de proteína de soja na etapa da ureia final provoca um efeito de diluição da resina. Esta adição final não permite que a proteína de soja seja incorporada no polímero, uma vez que este já se formou, não contribuindo assim para um aumento da viscosidade, mas sim para uma diminuição, devido ao efeito de diluição provocado. Quanto maior a percentagem de solução adicionada, maior é o decréscimo da viscosidade.

Como se pode também verificar na Tabela 4.4, o teor de sólidos das resinas diminui com o aumento da percentagem de solução adicionada, o que já era expectável, tendo em conta que se está a introduzir na resina uma maior quantidade de água através da adição da solução de proteína de soja hidrolisada a 13,5 % (m/m), neste caso.

O aumento da percentagem de solução de soja adicionada provoca também um ligeiro decréscimo da reatividade da resina UF.

Por último, é ainda muito importante referir que a incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução alterou significativamente as quantidades de ácido e de base utilizadas durante a síntese das resinas, à exceção das resinas onde a adição de proteína de soja ocorre aquando da etapa de adição da ureia final. A quantidade de ácido acético adicionada para se iniciar a etapa de condensação foi a mais afetada, tendo sofrido um aumento de cerca de 300%. Isto é uma consequência da adição da solução de proteína de soja hidrolisada, que tem um pH fortemente básico.

4.4.2 Produção e caracterização de painéis de aglomerado de madeira

Com todas as resinas sintetizadas com incorporação de solução de proteína de soja hidrolisada em solução, foram produzidos painéis de aglomerado de madeira. Para cada resina, foram produzidos 5 painéis com um tempo de prensagem de 150 s e à temperatura de 190 °C.

Na Tabela 4.5, são apresentadas as propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos com as resinas sintetizadas no Protocolo 4. Os resultados apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos para cada painel produzido sob as mesmas condições.

Tabela 4.5 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução.

Resina	Resistência interna (N·mm ⁻²)	Densidade (kg·m ⁻³)	Inchamento em espessura (%)	Teor de água (%)	Teor de formaldeído (mg/100g de placa anidra)
R0	0,72	675	26,5	4,9	6,8
R1	0,72	668	27,8	5,0	6,3
R2	0,71	658	27,9	5,2	<u>5,6</u>
R3	0,72	661	25,5	4,9	6,7
R4	0,69	654	30,7	4,7	5,5
R5	0,72	649	29	4,8	<u>5,1</u>
R6	0,76	650	27,4	4,6	6,2
R7	0,77	639	25,3	5,1	5,9
R8	0,61	645	31,7	4,8	<u>5,6</u>
R9	0,70	659	29,6	4,6	6,5

Analisando a Tabela 4.5, facilmente se torna perceptível que as placas produzidas com as resinas onde a adição da proteína de soja é feita na etapa da ureia final (R3, R6 e R9) não atingem os objetivos pretendidos. Com estas resinas, as propriedades do aglomerado mantêm-se muito semelhantes às propriedades dos aglomerados produzidos com a resina UF usada como termo comparativo neste estudo. Apesar da resistência interna, um dos parâmetros mais importantes, se manter praticamente inalterada, a diminuição do teor de formaldeído das placas não é significativa, quando comparada com as restantes resinas onde a adição de proteína de soja hidrolisada em solução ocorre aquando das etapas de metilolação ou condensação. O teor de água das placas produzidas com estas três resinas mantêm-se sempre muito semelhante ao teor em água das placas produzidas com a resina R0. Por outro lado, a percentagem de inchamento em espessura é agravada com o aumento da quantidade de solução de proteína de soja adicionada na resina.

Discutindo agora as restantes 6 resinas, é possível inferir que, no que diz respeito ao teor de formaldeído, o aspeto mais importante neste projeto, os aglomerados que apresentam melhores resultados são os que são produzidos com as resinas R2, R5 e R8, nas quais se procedeu à adição da solução de proteína de soja hidrolisada no início da etapa de condensação. Esta conclusão, retirada nesta etapa do projeto, opõe-se às conclusões enunciadas por Qu et al. (2015), onde se afirma que a introdução da proteína de soja na etapa de metilolação é mais eficaz em termos de redução de teor de formaldeído. Isto poderá ser explicado, neste caso, pelas diferentes condições e/ou formulações de síntese utilizadas. É também intuitivo que a introdução da proteína de soja nesta etapa permite melhores resultados, pois é na condensação que se dá, verdadeiramente, a formação da rede polimérica.

Em relação aos resultados obtidos para o parâmetro da resistência interna, observa-se que, à exceção dos painéis produzidos com a resina R8, todos os painéis possuem uma resistência interna igual à dos painéis *standard* produzidos com a resina R0, tendo em conta a precisão com que esta propriedade é medida. Além disso, mesmo os painéis produzidos com a resina R8, podem ser considerados aceitáveis, pois o valor obtido ainda se encontra acima do valor mínimo, estipulado pela Norma EN 312, para placas do tipo P2, 0,35 N·mm⁻².

No que diz respeito ao teor de água, este pode ser considerado praticamente inalterado, tendo sofrido apenas pequenas variações que podem ser fruto da variabilidade expectável das medições.

Por último, e como se tem observado em todos os painéis produzidos até aqui neste projeto, a introdução de proteína de soja agrava ligeiramente a percentagem de inchamento em espessura dos painéis de aglomerado de madeira. Possivelmente, a presença da proteína de soja, torna o

painel mais hidrofílico facilitando a penetração da água nas partículas de madeira e, consequentemente, o seu inchamento.

Assim sendo, numa análise geral dos painéis produzidos neste protocolo, pode-se depreender que a resina R5, a qual tem uma incorporação de 10 % de uma solução de proteína de soja hidrolisada a 13,5 %, foi a que se mostrou mais vantajosa. Esta apresentou os melhores resultados a nível de teor de formaldeído das placas, mantendo, de uma forma bastante aceitável, as restantes propriedades do aglomerado de madeira.

4.5 Protocolo 5 - Síntese de resinas UF com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação

Selecionada a melhor etapa de incorporação da proteína de soja hidrolisada na resina UF, a condensação ácida, o objetivo seguinte deste projeto passou por aumentar a quantidade de proteína de soja introduzida na resina. Este aumento pode ser feito de duas formas distintas: aumentando a percentagem de solução que se adiciona, o que iria originar resinas com teores de sólidos ainda mais baixos e, posteriormente, afetar a produção de painéis de madeira; ou concentrando a solução de proteína de soja hidrolisada que se incorpora na resina.

Analizando as duas hipóteses anteriores, é facilmente perceptível que, neste projeto, a utilização de soluções de proteína de soja mais concentradas será, à partida, mais vantajosa e menos arriscada. Posto isto, foram então preparadas soluções de proteína de soja hidrolisada de 25 % (m/m) e 30 % (m/m).

Aquando da decisão desta etapa final do projeto, ainda não se encontravam disponíveis todos os resultados apresentados no protocolo anterior. A avaliação dos painéis produzidos é realizada num laboratório externo, estando a disponibilização dos resultados, dependente das solicitações existentes. Tendo em conta a curta duração do presente trabalho, foi necessário decidir o seu último passo mesmo sem ter em mão os resultados de todo o trabalho feito anteriormente.

Foi então decidido que se iriam fazer incorporações de 15 %, das soluções de proteína de soja preparadas (25 % e 30 %), na etapa de condensação ácida da resina UF, pois, aquando desta decisão, apenas existiam resultados dos painéis produzidos com as resinas de R0 a R6 e, tendo em conta os resultados dos painéis produzidos com resinas R2 e R5, depreendeu-se que, para os painéis produzidos com a resina R8 (resina com 15 % de incorporação de uma solução de proteína de soja de 13,5 %), os resultados, em termos de teor de formaldeído, seriam ainda melhores. Tal não se verificou mais tarde, pois o teor de formaldeído dos painéis produzidos com a resina R8 foi de 5,6, mas, tendo em conta a variabilidade associada à medição do teor

de formaldeído dos aglomerados de madeira, o raciocínio realizado pode ser considerado válido.

É importante também referir que, as soluções de proteína de soja hidrolisada com concentração de 25 % e 30 %, em massa, apresentaram uma viscosidade ligeiramente superior à da água e com pH's de 11,9 e 12,2, respetivamente.

4.5.1 Síntese e caracterização de resinas com incorporação de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação

De seguida, na Tabela 4.5, são apresentadas as principais características das duas resinas UF sintetizadas nesta fase do projeto, com incorporação de 15 % de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação. Nesta tabela é ainda apresentada a resina R8 produzida na etapa anterior e na qual se realizou uma incorporação de 15 % de uma solução de proteína de soja, com concentração 13,5 %, na etapa de condensação.

Tabela 4.6 - Características das resinas sintetizadas no Protocolo 5.

<i>Resina</i>	<i>Concentração da solução de proteína de soja (% m/m)</i>	<i>Teor de sólidos teórico (%)</i>	<i>Viscosidade (mPa·s)</i>	<i>pH</i>	<i>Teor de sólidos obtido (%)</i>	<i>Reatividade (s)</i>
R8	13,5	55,4	150	9,04	55,8	60
R10	25,0	57,1	200	8,79	56,8	99
R11	30,0	57,9	200	8,75	57,3	105

Tal como seria expectável, estas duas resinas mostraram, mais uma vez, uma etapa de condensação bastante lenta (entre 220 e 250 minutos).

É também importante referir que, durante a síntese da resina R11, no momento em que se adicionou a solução de proteína de soja hidrolisada, com concentração de 30 % em massa, ocorreu a formação de um gel. Isto é, a solução, ao entrar em contacto com a resina, tornou-se num gel. Este gel foi-se dissolvendo na resina, sendo que, no final da síntese, já não havia vestígios da sua presença.

No que diz respeito ao teor de sólidos obtido para cada uma das resinas, este está bastante próximo do valor calculado teoricamente, como seria de esperar. E, mais uma vez, este valor

é inferior ao teor de sólidos das resinas UF *standard*, uma vez que se introduziu uma maior quantidade de água na resina através da solução de proteína de soja hidrolisada.

Por último, analisando a reatividade destas duas novas resinas, observa-se que estas apresentam uma reatividade menor. Isso já era esperado, pois, tal como aconteceu nas resinas sintetizadas no Protocolo 4, quanto maior é a quantidade de proteína de soja incorporada, menor é a reatividade da resina. Esta diminuição da reatividade da resina pode, consequentemente, provocar uma diminuição de algumas propriedades mecânicas dos aglomerados de madeira resultantes, nomeadamente da resistência interna dos mesmos.

4.5.2 Produção e caracterização dos painéis de aglomerado de madeira

Com as resinas sintetizadas com incorporação de solução de proteína de soja hidrolisada em solução na etapa de condensação, R8, R10 e R11, foram produzidos os respetivos painéis de aglomerado de madeira. Para cada resina, foram produzidos 5 painéis com um tempo de prensagem de 150 s e à temperatura de 190 °C.

Na Tabela 4.7, são apresentadas as propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos. Os resultados apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos para cada painel produzido sob as mesmas condições.

Tabela 4.7 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira produzidos com as resinas sintetizadas no Protocolo 5.

<i>Resina</i>	R0	R8	R10	R11
Resistência interna (N·mm-2)	0,72	0,61	0,60	0,66
Densidade (kg·m3)	675	645	643	647
Inchamento em espessura (%)	26,5	31,7	30,6	30,3
Teor de água (%)	4,9	4,8	5,4	5,3
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,8	5,6	4,3	5,8

Tal como esperado e referido anteriormente, os painéis produzidos possuem resistências internas mais baixas, muito provavelmente devido à baixa reatividade que estas resinas apresentaram. Mesmo assim, as resistências internas obtidas com estas duas resinas em estudo estão acima do valor mínimo estipulado, 0,35 N·mm⁻².

A percentagem de inchamento em espessura dos painéis de madeira produzidos apresenta, mais uma vez, um ligeiro aumento. Este aumento indica novamente que, a presença da proteína de soja, pode ter tornado o painel mais hidrofílico facilitando a penetração da água no mesmo.

O teor de água das placas produzidas sofre um aumento muito ligeiro, dentro da variabilidade expectável nestas medições.

Por último, analisando o parâmetro mais importante no presente projeto, o teor de formaldeído dos painéis de madeira, verifica-se que, mais uma vez, a utilização de resinas UF com proteína de soja incorporada provoca uma diminuição deste parâmetro.

Com a resina R10, conseguiu-se uma diminuição de 37 % do teor de formaldeído dos painéis de madeira, comparativamente com os painéis produzidos com a resina *standard* (R0). Seria expectável que, com a resina R11, ocorresse uma diminuição ainda maior do teor de formaldeído. Contudo, o que era esperado não aconteceu e os painéis produzidos com a resina R11 apresentaram um teor de formaldeído de 5,8 mg/100 g de placa anidra. Este resultado obtido pode ter duas explicações: a) foi atingido um ponto crítico com a incorporação de 15 % de uma solução de 25 % de proteína de soja hidrolisada, isto é, existe um máximo de proteína de soja que pode ser incorporado na resina; b) a formação do gel aquando da adição proteína de soja na síntese da resina não permitiu que esta reagisse por completo, ficando parte dela incorporada na rede polimérica e outra parte apenas dispersa na resina.

Posto isto, neste projeto, a incorporação de 15 % de uma solução de proteína de soja hidrolisada, com concentração de 25 %, na etapa de condensação, permitiu uma diminuição de 37 % do teor de formaldeído das placas de aglomerado de madeira, sem que as suas restantes propriedades deixem de estar dentro das especificações pretendidas.

5 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi a diminuição das emissões de formaldeído, a partir dos aglomerados de madeira produzidos com resinas UF, através da introdução de compostos de base natural. Foi estabelecido que seria necessário testar diferentes bioaditivos, bem como qual a melhor forma de os utilizar para atingir os objetivos estipulados.

Foi também objetivo deste trabalho a obtenção de resinas UF com compostos de base natural na sua composição.

Foram testados 3 compostos: a proteína de soja, o quitosano e a caseína. Estes foram adicionados em pó durante a produção de painéis de madeira, tendo-se concluído nesta etapa que a proteína de soja seria o bioaditivo mais promissor, tendo obtido diminuições de 12,5 % no teor de formaldeído das placas produzidas, comparativamente com as placas *standard*.

Escolhida a proteína de soja como bioaditivo mais promissor, estudou-se então a melhor maneira de a introduzir. A sua introdução em forma de pó mostrou-se inviável no presente projeto, pelo que a sua introdução foi em forma de solução. Foi ainda estudada a melhor etapa de incorporação de proteína de soja hidrolisada na síntese de resinas UF, tendo-se concluído que a melhor etapa de incorporação será a etapa de condensação, o que pode ser intuitivo, visto ser nesta etapa que se forma, verdadeiramente, a rede polimérica.

Após o estudo da melhor forma e momento de introdução da proteína de soja, foi realizada uma tentativa de otimização dos resultados obtidos até esse ponto do projeto. Estudou-se, então, o efeito do aumento da concentração das soluções de proteína de soja hidrolisada na incorporação em resinas UF. Como resultado, obteve-se que, uma resina UF com incorporação de 15 % de uma solução de 25 %, em massa, de proteína de soja hidrolisada provoca uma diminuição de 37 % do teor de formaldeído dos aglomerados de madeira comparativamente aos aglomerados produzidos com a resina *standard*.

De um modo mais geral, após a realização deste projeto, pode-se concluir que a introdução de proteína de soja, quer em resinas UF, quer na própria produção de painéis de madeira, provoca uma diminuição significativa do teor de formaldeído dos aglomerados resultantes. Isto revela que a proteína de soja é um bioaditivo bastante promissor e que, certamente, continuará a ser alvo de estudo.

Em último lugar, é também importante referir que foram sintetizadas resinas com cerca de 8 %, em base seca, de um composto de base natural na sua composição, isto é, o polímero final (sem água) contém cerca de 8% de proteína de soja. O que, tendo em conta os objetivos da empresa, demonstra ser um bom resultado deste seu primeiro passo dado nesta nova área.

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste projeto centrou-se na utilização de bioaditivos para diminuir as emissões de formaldeído das resinas UF. Este objetivo foi cumprido, tendo-se realizado um estudo inicial com 3 bioaditivos em pó adicionados durante a produção dos painéis de madeira, a proteína de soja, o quitosano e a caseína, para posterior escolha do bioaditivo mais promissor. A proteína de soja mostrou ser o bioaditivo com mais potencial, apresentando uma diminuição do teor de formaldeído das placas de cerca de 12,5 % relativamente aos painéis *standard*, sem aditivo.

Foi também objetivo averiguar qual a melhor forma e momento de introduzir o bioaditivo de forma a obter os melhores resultados. Este objetivo foi cumprido, sendo que se concluiu que a melhor forma de introdução da proteína de soja será em solução e hidrolisada. Concluiu-se também que, a incorporação da proteína de soja hidrolisada na etapa de condensação é mais vantajosa, permitindo uma diminuição até 37 % do teor de formaldeído dos aglomerados de madeira comparativamente aos aglomerados produzidos com a resina UF utilizada para efeitos comparativos.

A caracterização de todas as resinas produzidas neste projeto foi também um objetivo. Este objetivo foi cumprido, tendo-se determinado as propriedades físico-químicas das resinas, nomeadamente, pH, viscosidade, teor de sólidos e reatividade.

A avaliação físico-mecânica de todos os painéis produzidos ao longo do projeto foi também um objetivo cumprido.

Por último, foi, ainda objetivo deste trabalho a síntese de resinas UF com uma percentagem de compostos naturais na sua composição. Este objetivo foi cumprido, pois foram sintetizadas resinas UF com cerca de 8 % de proteína de soja, em base seca, na sua composição final.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Durante este projeto, foi realizado um trabalho adicional que se prendeu com o estudo da estabilidade das resinas UF com proteína de soja incorporada sintetizadas. Este estudo foi feito através da medição periódica do pH e da viscosidade das resinas produzidas. Concluiu-se que as resinas com proteína de soja possuem uma estabilidade mais curta, sendo que, quanto maior é a quantidade de proteína de soja na resina, mais curto é o seu período de estabilidade. Os resultados obtidos neste estudo estão presentes no Anexo B.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

O trabalho realizado durante este projeto foi limitado devido a alguns fatores: inicialmente, a síntese de resinas apenas pode ser feita com a presença de mais uma pessoa, pois o processo de síntese exige um controlo rigoroso da temperatura do meio reacional, bem como do acerto do pH em cada etapa de síntese; o facto de o laboratório, onde as sínteses foram realizadas, estar apenas preparado para a síntese de duas resinas em simultâneo quando existiam 4 elementos a sintetizar resinas durante o seu trabalho foi também uma limitação e exigiu uma organização do trabalho a realizar muito maior; a rutura de *stock* de formaldeído no laboratório foi também ela uma grande limitação deste projeto. O formaldeído é produzido na fábrica da *Euroresinas*, em Sines, e enviado para o laboratório de investigação num depósito de 5 l a 60 °C logo, mais uma vez, a planificação das sínteses a realizar teve de ser bastante rigorosa.

Contudo, o fator que mais limitações causou neste projeto foi o facto de todos os painéis produzidos terem de ser enviados para o Departamento de Engenharia de Madeiras (DEMad) da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viseu (ESTV-IPV). A caracterização dos painéis de madeira é um processo que exige algum tempo e, além disso, este laboratório analisa muitos outros painéis além dos que foram produzidos neste projeto, o que atrasa a obtenção de resultados, bem como limita o número de painéis possíveis de se enviar para avaliação.

No que toca ao trabalho futuro que se possa realizar no mesmo contexto deste projeto, sugere-se que seja realizado um estudo mais aprofundado sobre a obtenção de soluções de proteína de soja mais concentradas, por forma a produzir resinas com uma maior quantidade de matéria natural.

Recomenda-se ainda um estudo sobre o processo de cura das novas resinas, pois a introdução da proteína de soja nas resinas UF poderá ter alterado o mesmo, podendo ser necessário efetuar algumas alterações a nível de quantidades de catalisador, temperatura e/ou tempo de prensagem.

Poderão ainda ser realizados estudos com outros bioaditivos, como amido, tanino, lenhina, entre outros. Além disso, poderá ainda ser testado o desenvolvimento de bioadesivo de raiz, tendo por base, por exemplo, a proteína de soja.

5.4 Apreciação final

Após os 5 meses de estágio de dissertação em ambiente empresarial e analisando o percurso percorrido, pode-se dizer que foi realizado um bom trabalho, com esforço, dedicação,

autonomia e tentando sempre aplicar ao máximo todos os conhecimentos adquiridos nos últimos 5 anos.

Foi uma experiência muito boa, numa área totalmente desconhecida para mim inicialmente, concretizada sob excelentes condições e ambiente de trabalho. Foi também uma experiência que me permitiu expandir conhecimentos e ganhar até algum gosto pela área das resinas, nomeadamente das amino-resinas.

Referências

- Allen, A. J., Spraul, B. K. Soy-based adhesives with improved lower viscosity. *Patent number: WO 2015/042391 A1* (2015).
- Amaral-Labat, G. A., Pizzi, A., Gonçalves, A.R., Celzard, A., Rigolet, S., Rocha, G. J. M. Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 624-632 (2008).
- Bisanda, E. T. N., Ogola, W. O., Tesha, J. V. Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. *Cement & Concrete Composites*, 25, 593-598 (2003).
- Boran, S., Usta, M., Gümüşkaya, E. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 31, 674-678 (2011).
- Boran, S., Usta, M., Ondaral, S., Gümüşkaya, E. The efficiency of tannin as a formaldehyde scavenger chemical in medium density fibreboard. *Composites: Part B*, 43, 2487-2491 (2012).
- Chandra, R., Rustgi, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 1273-1335 (1998).
- Cheng, E., Sun, X., Karr, G. S. Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 297-302 (2004).
- Conner, A. H. Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. *Polymeric Materials Encyclopedia*, 11, 8496-8501 (1996).
- Conner, A. H. *Wood: Adhesives*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 9583-9599 (2001).
- Costa, N. J. A. *Adhesive systems for low formaldehyde emission wood-based panels*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.
- Dongbin, F., Jianzhang, L., An, M. Curing Characteristics of Low Molar Ratio Urea-Formaldehyde Resins. *Journal of Adhesion and Interface*, 7, 45-46 (2006).
- Dunky, M. Urea-Formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *Adhesion & Adhesives*, 18, 95-107 (1998).
- Dunky, M. *Adhesives in the wood industry: handbook of adhesive technology*. New York: Marcel Dekker (2003).
- EPA. Report to Congress on Indoor Air Quality - Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Quality. Environmental Protection Agency (1989).

- Ferra, J. M. M. *Optimization of Urea-Formaldehyde resins for the manufacture of wood based panels*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.
- IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, World Health Organization - International Agency For Research On Cancer, 88 (2006).
- Kumar, A., Srivastava, A., Galaev, I. Y., Mattiasson, B. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*, 32, 1205-1237 (2007).
- Liu, Y., Li, K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27, 59-67 (2007).
- Lorenz, L.F., Conner, A. H., Christiansen, A. W. The effect of soy protein additions on the reactivity and formaldehyde emissions of urea-formaldehyde adhesive resins. *For. Prod. J.*, 49, 73-78 (1999).
- Moubarik, A., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, F., Khoukh, A., Charrier, B. Cornstarch-mimosa tannin-urea formaldehyde resins as adhesives in the particleboard production. *Starch - Stärke*, 62, 131-138 (2010).
- Moubarik, A., Mansouri, H. R., Pizzi, A., Charrier, F., Allal, A., Charrier, B. Corn flour-mimosa tannin-based adhesives without formaldehyde for interior particleboard production. *Wood Science and Technology*, 47, 675-683 (2013).
- Myers, G. E. How molar ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique. *Forest Prod. J.*, 34, 4148-4156 (1984).
- Nakos, P., Athanassiadou, E. *Formaldehyde free composite wood products for improved indoor air quality*. CHIMAR HELLAS S.A. (2005).
- Paiva, N. T. N. *Desenvolvimento de uma resina ureia formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, (2010).
- Paiva, N. T., Henriques, A., Cruz, P., Ferra, J. M., Carvalho, L. H., Magalhães, F. D. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2311-2317 (2011).
- Paiva, N. T., Pereira, P., Ferra, J. M., Cruz, P., Carvalho, L. H., Magalhães, F. D. Study of influence of synthesis conditions on properties of melamine-urea formaldehyde resins. *Internacional Wood Products Journal*, 3, 51-57 (2012).

- Park, B. D., Kang, E. G., Park, J. Y. Thermal curing behavior of modified urea-formaldehyde resin adhesives with two formaldehyde scavengers and their influence on adhesion performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1573-1580 (2008).
- Pizzi, A., Mittal, K. L. *Handbook of Adhesive Technology (2nd ed.)*. New York: Marcel Dekker (2003).
- Prasittisopin, L., Li, K. A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive. *Composites: Part A*, 41, 1447-1453 (2010).
- Qu, P., Huang, H., Wu, G., Sun, E., Chang, Z. The effect of hydrolysed soy protein isolate on the structure and biodegradability of urea-formaldehyde adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, 502-517 (2015).
- Que, Z. L., Furuno, T., Katoh, S., Nishino, Y. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Build. Environ.*, 42, 1257-1263 (2007).
- Raval, D. K., Narola, B. N., Patel, A. J. Preparation, Characterization, and Composites from Low Formaldehyde Emission Urea-Formaldehyde-Casein Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 531-537 (2005).
- Stupp, S. I., Braun, P. V. Molecular Manipulation of Microstructures: Biomaterials, Ceramics, and Semiconductors. *Science*, 277, 1242-1248 (1997).
- Yang, D., Zhang, Y., Wang, X., Wan, H., Brunette, G. Fungal modified chitosan adhesives and wood composites made from the adhesives. *Patent number: US 2011/0190424 A1* (2011).

Anexo A - Resultados discriminados das propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira

Tabela A.1 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com proteína de soja em pó a 190 °C e 150 s.

<i>Soja adicionada (%)</i>	0	5	10	15
<i>Resistência interna (N·mm⁻²)</i>	0,77	0,77	0,74	0,74
	0,79	0,8	0,75	0,62
	0,80	0,73	0,76	0,77
	0,73	0,7	0,71	0,75
Média	0,77	0,75	0,74	0,72
<i>Densidade (kg·m⁻³)</i>	710	714	670	685
	718	724	692	691
	699	696	686	688
	689	697	696	691
Média	704	708	686	689
<i>Inchamento em espessura (%)</i>	24,0	27,3	26,1	30,1
	24,5	29,2	30,9	28,8
	24,8	25,5	28,3	28,0
	25,9	29,0	32,4	26,7
Média	24,8	27,8	29,4	28,4
<i>Teor de água (%)</i>	6,6	6,6	6,2	6,1
	6,7	6,4	6,2	6,1
	6,6	6,3	6,1	6,2
	6,5	6,4	6,4	5,9
Média	6,6	6,4	6,2	6,1
<i>Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)</i>	6,4	6,0	5,8	5,6

Resultados detalhados das propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira

Tabela A.2 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com quitosano em pó a 190 °C e 150 s.

Quitosano adicionado (%)	0	5	10	15
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,77	0,65	0,77	0,75
	0,79	0,75	0,61	0,66
	0,80	0,67	0,65	0,51
	0,73	0,64	0,70	0,67
Média	0,77	0,68	0,68	0,65
Densidade (kg·m⁻³)	710	662	667	663
	718	657	663	667
	699	657	667	658
	689	647	628	670
Média	704	656	656	665
Inchamento em espessura (%)	24,0	28,9	23,1	24,7
	24,5	25,1	26,0	28,3
	24,8	26,2	28,0	26,4
	25,9	24,7	25,2	25,6
Média	24,8	26,2	25,6	26,3
Teor de água (%)	6,6	6,0	6,2	6,0
	6,7	6,2	6,2	5,9
	6,6	6,0	6,1	6,0
	6,5	6,2	6,1	5,9
Média	6,6	6,1	6,2	6,0
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,4	5,9	6,1	6,6

Tabela A.3 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 1 com caseína em pó a 190 °C e 150 s.

Caseína adicionada (%)	0	5	10	15
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,77	0,83	0,71	0,85
	0,79	0,78	0,74	0,74
	0,80	0,77	0,72	0,85
	0,73	0,72	0,78	0,93
Média	0,77	0,78	0,74	0,84
Densidade (kg·m⁻³)	710	680	665	681
	718	689	660	660
	699	662	668	681
	689	676	659	667
Média	704	677	663	672
Inchamento em espessura (%)	24,0	26,8	25,1	26,0
	24,5	26,8	24,1	25,8
	24,8	27,5	24,5	27,3
	25,9	24,2	24,4	25,1
Média	24,8	26,3	24,5	26,1
Teor de água (%)	6,6	6,5	6,3	6,4
	6,7	6,6	6,2	6,4
	6,6	6,6	6,2	6,5
	6,5	6,2	6,3	6,6
Média	6,6	6,5	6,3	6,5
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,4	5,6	6,3	6,0

Tabela A.4 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 a 190 °C e 150 s.

<i>Resina</i>	R0	R1	R2	R3
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,72	0,70	0,72	0,73
	0,73	0,65	0,70	0,73
	0,73	0,86	0,66	0,73
	0,72	0,69	0,71	0,67
	0,68	0,72	0,74	0,74
Média	0,72	0,72	0,71	0,72
Densidade (kg·m⁻³)	668	665	661	647
	673	663	657	666
	672	669	673	668
	684	661	651	665
	679	682	646	659
Média	675	668	658	661
Inchamento em espessura (%)	20,7	25,3	27,0	23,2
	27,9	27,2	28,9	23,0
	26,9	27,1	28,3	27,2
	26,5	29,2	28,2	27,7
	30,5	30,3	26,9	26,5
Média	26,5	27,8	27,9	25,5
Teor de água (%)	5,0	5,0	5,4	5,0
	4,8	5,2	5,2	4,8
	5,0	5,1	4,9	5,1
	5,1	5,0	5,0	5,0
	4,8	4,9	5,4	4,8
Média	4,9	5,0	5,2	4,9
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,8	6,3	5,6	6,7

Tabela A.5 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 a 190 °C e 150 s.

<i>Resina</i>	R0	R4	R5	R6
<i>Resistência interna (N·mm⁻²)</i>	0,72	0,67	0,68	0,81
	0,73	0,62	0,77	0,70
	0,73	0,75	0,69	0,74
	0,72	0,69	0,73	0,73
	0,68	0,72	0,71	0,81
Média	0,72	0,69	0,72	0,76
<i>Densidade (kg·m⁻³)</i>	668	653	656	655
	673	643	639	634
	672	652	645	650
	684	667	643	654
	679	653	660	658
Média	675	654	649	650
<i>Inchamento em espessura (%)</i>	20,7	31,7	28,0	29,8
	27,9	29,2	24,9	23,4
	26,9	29,1	30,1	29,6
	26,5	31,0	28,7	26,8
	30,5	32,5	33,3	27,6
Média	26,5	30,7	29,0	27,4
<i>Teor de água (%)</i>	5,0	4,7	4,8	4,6
	4,8	4,6	4,8	4,7
	5,0	4,6	4,7	4,7
	5,1	4,7	4,8	4,7
	4,8	4,8	4,7	4,5
Média	4,9	4,7	4,8	4,6
<i>Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)</i>	6,8	5,5	5,1	6,2

Tabela A.6 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 4 a 190 °C e 150 s.

<i>Resina</i>	R0	R7	R8	R9
<i>Resistência interna (N·mm⁻²)</i>	0,72	0,83	0,58	0,83
	0,73	0,76	0,63	0,74
	0,73	0,75	0,64	0,66
	0,72	0,74	0,63	0,62
	0,68	0,77	0,55	0,66
Média	0,72	0,77	0,61	0,70
<i>Densidade (kg·m⁻³)</i>	668	653	646	669
	673	625	637	658
	672	642	642	651
	684	638	637	653
	679	638	663	666
Média	675	639	645	659
<i>Inchamento em espessura (%)</i>	20,7	25,0	30,1	27,3
	27,9	20,1	29,4	27,0
	26,9	28,8	30,6	33,7
	26,5	22,9	35,5	29,4
	30,5	29,9	32,7	30,8
Média	26,5	25,3	31,7	29,6
<i>Teor de água (%)</i>	5,0	5,2	4,9	4,7
	4,8	5,1	4,7	4,4
	5,0	5,1	4,7	4,5
	5,1	4,9	4,8	4,6
	4,8	5,2	5,0	4,8
Média	4,9	5,1	4,8	4,6
<i>Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)</i>	6,8	5,9	5,6	6,5

Tabela A.7 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis de aglomerado de madeira produzidos no protocolo 5 a 190 °C e 150 s.

Resina	R0	R10	R11
Resistência interna (N·mm⁻²)	0,72	0,66	0,65
	0,73	0,55	0,69
	0,73	0,63	0,66
	0,72	0,60	0,66
	0,68	0,54	0,65
Média	0,72	0,60	0,66
Densidade (kg·m⁻³)	668	654	648
	673	640	640
	672	639	652
	684	647	656
	679	634	640
Média	675	643	647
Inchamento em espessura (%)	20,7	31,0	29,9
	27,9	29,9	30,0
	26,9	31,9	33,2
	26,5	31,4	29,0
	30,5	28,7	29,6
Média	26,5	30,6	30,3
Teor de água (%)	5,0	5,5	5,1
	4,8	5,3	5,1
	5,0	5,3	5,3
	5,1	5,3	5,3
	4,8	5,4	5,5
Média	4,9	5,4	5,3
Teor de formaldeído (mg/100g placa anidra)	6,8	4,3	5,8

Anexo B - Estudo da estabilidade das resinas produzidas

Tal como referido na secção 5.2, durante a realização deste projeto, foi realizado um estudo da estabilidade das resinas UF com proteína de soja incorporada. Este estudo foi feito através da medição periódica do pH e da viscosidade das resinas, de forma a visualizar a evolução temporal das mesmas. Na Tabela B.1, apresentam-se as propriedades iniciais da resina, assim como a duração da sua estabilidade, tendo-se considerado que, a partir de uma viscosidade de 300 cP a resina já não é estável.

Tabela B.1 - Tempo de estabilidade de todas as resinas produzidas neste projeto.

<i>Resina</i>	<i>pH inicial</i>	<i>Viscosidade inicial (cP)</i>	<i>Tempo de estabilidade (dias)</i>
R0	8,75	135	30
R1	8,30	200	24
R2	9,04	220	19
R3	9,42	130	16
R4	9,23	160	12
R5	8,68	155	12
R6	9,67	110	20
R7	8,44	180	8
R8	9,04	150	6
R9	9,73	85	14
R10	8,79	200	6
R11	8,75	200	6